



CATALYSEURS A BASE DE COMPLEXES DE PLATINE INCORPORES DANS LES MURS DE SILICES MESOPOREUSES PERIODIQUES ; REACTIVITE EN HYDROGENATION

Nicolas Crowther

► To cite this version:

Nicolas Crowther. CATALYSEURS A BASE DE COMPLEXES DE PLATINE INCORPORES DANS LES MURS DE SILICES MESOPOREUSES PERIODIQUES ; REACTIVITE EN HYDROGENATION. Matériaux. Ecole normale supérieure de lyon - ENS LYON, 2007. Français. NNT : . tel-00189044v2

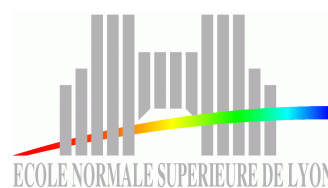
HAL Id: tel-00189044

<https://theses.hal.science/tel-00189044v2>

Submitted on 15 Jan 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



No d'ordre : 406

No attribué par la bibliothèque : 07ENSL0 406

THESE

pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Lyon – Ecole Normale Supérieure de Lyon

Spécialité : Chimie

Laboratoire de Chimie

École Doctorale de Chimie de Lyon

présentée et soutenue publiquement le 12 juin 2007

par Monsieur Nicolas CROWTHER

CATALYSEURS A BASE DE COMPLEXES DE PLATINE INCORPORES DANS LES MURS DE SILICES MESOPOREUSES PERIODIQUES ; REACTIVITE EN HYDROGENATION

Directeur de thèse : M Laurent BONNEVIOT, ENS Lyon

*Après avis de Mme Anne DAVIDSON, Université Paris VI
M Hubert MUTIN, Université Montpellier II*

*Membre / Rapporteur
Membre / Rapporteur*

Devant la Commission d'Examen formée de :

<i>M. Laurent BONNEVIOT, ENS Lyon</i>	<i>Membre</i>
<i>Mme Anne DAVIDSON, Université Paris VI</i>	<i>Membre / Rapporteur</i>
<i>Mme Véronique DUFAUD, CNRS ENS Lyon</i>	<i>Membre</i>
<i>M Alain MICHALOWICZ, Université Paris XII</i>	<i>Membre</i>
<i>M Hubert MUTIN, Université Montpellier II</i>	<i>Membre / Rapporteur</i>
<i>M Alain PIERRE, IRCE Lyon</i>	<i>Membre / Président</i>

Ce travail est dédié aux générations précédentes parties trop vite et aux
nouvelles, déjà présentes ou à venir ...

Résumé - Summary

Le but de l'étude est d'étendre le concept de synthèse de matériaux hybrides de type organosilicates mésoporeux périodiques (PMOS) à l'incorporation de complexes de platine(II) susceptibles de catalyser des réactions d'hydrogénation. Ces nouveaux matériaux sont caractérisés aussi bien du point de vue structural qu'au niveau du complexe moléculaire immobilisé. Leurs propriétés sont comparées à celles d'une silice mésoporeuse (SBA-15) fonctionnalisée de manière classique par greffage post-synthétique. Il en résulte que le complexe de platine, dont l'intégrité du site de coordination est maintenue dans tous les cas, se trouve incorporé à l'intérieur des parois pour nos nouveaux matériaux tandis qu'il se trouve en surface pour le matériau de référence. Les deux types de solides sont actifs dans l'hydrogénation du styrène en éthylbenzène à 40 bar et 80°C si un équivalent de co-catalyseur SnCl_2 par platine est ajouté au système. La possibilité de présynthétiser le système Pt-Sn à même les solides hybrides a été envisagée, et bien que les activités catalytiques des matériaux en résultant soient comparables aux systèmes générés *in situ*, nous avons trouvé que SnCl_2 ne réagit pas exclusivement avec le complexe de platine tel qu'attendu mais interagit aussi fortement avec les surfaces.

The present work extends the synthesis concept of periodic mesoporous organosilicas to the incorporation of molecular platinum complexes able to catalyse hydrogenation reactions. These new materials are fully characterised from the structural as well as the metal complex point of view. Their properties are compared to those of a classically functionalised (post-synthesis grafting) SBA-15 type silica. We have proven that the metal complex is indeed embedded inside the mesostructured walls of the new materials, with retention of the coordination structure around the platinum atoms, whereas the complex is situated at the wall surface in the case of the reference material. Both solids are active in hydrogenating styrene to éthylbenzène at 40 bars and 80°C if 1 equivalent of SnCl_2 cocatalyst is added. Pre-synthesising the Pt-Sn system within the platinum containing materials was attempted. Although the catalytic activity of the resulting solids is similar to the *in-situ* generated system, we have found that SnCl_2 does not exclusively insert into Pt-Cl bonds but also interacts strongly with the surfaces.

Table des matières

1. Introduction Générale	1
2. Revue Bibliographique	8
2.1 Catalyseurs hétérogènes à base de métaux de transition	10
2.1.1. Systèmes liquides biphasiques	10
2.1.2 Systèmes colloïdaux	11
2.1.3 Systèmes bi ou polyphasiques impliquant un solide.	11
2.1.3.1 Immobilisation par physisorption.....	11
2.1.3.2 Immobilisation par liaisons ioniques.....	11
2.1.3.3 Immobilisation par liquide supporté.....	12
2.1.3.4 Immobilisation par capture dans une zéolite	12
2.1.3.5 Immobilisation par chimisorption (chimie organométallique de surface)	12
2.1.3.6 Immobilisation par liaisons covalentes ligand – support.	13
2.2 Hydrogénation	15
2.2.1 Hydrogénation hétérogène usuelle	15
2.2.2 Hydrogénation homogène de doubles liaisons carbone - carbone.	18
2.2.2.1 Systèmes non platiniques	19
2.2.2.1.1 Métaux et ligands	19
2.2.2.1.2 Diastéréosélectivité et hydrogénation asymétrique.....	20
2.2.2.2 Systèmes platine – étain	21
2.2.2.2.1 Exemples de réactions	21
2.2.2.2.2 Mécanisme réactionnel.....	23
2.2.2.2.3 Intermédiaire réactionnels	25
2.2.2.2.4 Construction du complexe catalytique vrai	27
2.2.2.2.5 Autres paramètres influençant les performances catalytiques	28
2.3 Matériaux mésostrutturés.....	30
2.3.1 Synthèses et structures.....	30
2.3.1.1 Mécanismes et interactions	30
2.3.1.2 Matériaux.....	34
2.3.1.3 Modifications texturales	35

2.3.2 Fonctionnalisation des silices mésostructurées	36
2.3.2.1 Matériaux purement inorganiques.....	38
2.3.2.1.1 Adsorption de métaux ou d'oxydes de métaux de transition.	38
2.3.2.1.2 Incorporation de métaux ou d'oxydes métalliques par co- condensation.....	38
2.3.2.1.3 Nanoparticules de métaux de transition supportées.	39
2.3.2.1.4 Matériaux mésostructurés complètement non-siliciques.	40
2.3.2.2 Matériaux organo-siliciques	41
2.3.2.2.1 Matériaux composites	42
2.3.2.2.2 Matériaux hybrides.....	42
2.3.2.2.2.1 Greffage post synthèse	42
2.3.2.2.2.2 Co-condensation ou synthèse directe	44
2.3.2.2.2.3 Organosilicates mésoporeux périodiques.....	47
2.3.2.2.2.3.1 Matériaux PMOS structurés par des agents ioniques.....	48
2.3.2.2.2.3.2 Matériaux PMOS structurés par des agents non ioniques	49
2.3.2.2.2.3.3 Matériaux PMOS à précurseurs siliciques multiples	50
2.3.2.2.2.3.4 Applications catalytiques des PMOS	51
2.4 Matériaux hybrides mésostructurés organométalliques – inorganiques.....	53
2.4.1 Synthèse.....	53
2.4.2 Caractérisations	55
2.4.3 Performances catalytiques	57
2.5 Position de l'étude	60
2.6 Références	61
 3. Méthodes Expérimentales.....	 76
3.1 Produits commerciaux et traitement.....	77
3.1.1 Solvants.....	77
3.1.2 Réactifs	78
3.1.3 Gaz	78
3.2 Techniques de caractérisation.....	80
3.2.1 Introduction	80

3.2.2 Diffraction des rayons X sur poudres	80
3.2.3. Porosimétrie par adsorption – désorption d’azote à 77 K (analyse BET)	82
3.2.4 Analyse élémentaire	85
3.2.5 Thermogravimétrie (ATG)	86
3.2.6 Résonance magnétique nucléaire à l’état solide	89
3.2.7 Résonance magnétique nucléaire à l’état liquide	90
3.2.8 Spectroscopie d’absorption des rayons X (EXAFS)	91
3.2.8.1 Principe, fonctionnement et prise de données	91
3.2.8.2 Extraction du signal EXAFS	94
3.2.8.3 Préparation du signal EXAFS pour la simulation des spectres	97
3.2.8.3.1 Estimation du bruit du signal EXAFS	97
3.2.8.3.2 Comparaison des signaux de transmission et de fluorescence.....	98
3.2.8.3.3 Choix de la zone d’extraction et artefact de mesure	100
3.2.8.4 Spectre EXAFS théorique	101
3.2.8.4.1 Spectre théorique et approche du problème expérimental.....	101
3.2.8.4.2 Calcul des paramètres par le programme FEFF.....	101
3.2.8.4.3 Exemples types : diffusion simple dans la première sphère de voisins	103
3.2.8.4.4 Résumé sur l’approche adoptée pour le calcul des spectres théoriques.....	106
3.2.8.5 Stratégie du calcul de simulation du spectre EXAFS expérimental.....	106
3.2.8.5.1 Degré de liberté du calcul	107
3.2.8.5.2 Bruit et précision de la simulation	108
3.2.8.6 Résultats de simulation sur les composés modèles moléculaires.....	109
3.3 Synthèses	113
3.3.1 Complexes moléculaires.....	113
3.3.1.1 Préparation du complexe moléculaire bis[2- (diphénylphosphinoéthyl)triéthoxysilane]dichloroplatine(II)	113
3.3.1.1.1 Synthèse à partir de chlorure de platine (II).....	114
3.3.1.1.2 Synthèse à partir du complexe dichloro(1,5- cyclooctadiène)platine(II).	115
3.3.1.2 Préparation du complexe moléculaire d’insertion chlorotrichlorostannatobis(triphénylphosphine)platine(II)	116

3.3.1.3	Préparation du complexe moléculaire d'insertion chlorotrichlorostannatobis[2-(diphénylphosphinoéthyltriéthoxysilane)]-platine(II)	118
3.3.2	Matériaux hybrides	122
3.3.2.1	Matériau hybride mésostructuré de type SBA-15	122
3.3.2.1.1	Obtention de la silice poreuse mésostructurée de type SBA-15	122
3.3.2.1.2	Greffage des complexes $\text{PtCl}_2(\text{Ph}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OEt})_3)_2$	124
3.3.2.1.3	Greffage des fonctions triméthylsilyle	125
3.3.2.2	Matériaux mésostructurés de type PMOS	125
3.3.2.2.1	Formation du matériau hybride mésostructuré	126
3.3.2.2.2	Stabilisation de la mésostructure par silylation	127
3.3.2.2.3	Extraction du gabarit : libération des pores	127
3.3.2.3	Obtention des catalyseurs hétérogènes bimétalliques platine-étain	128
3.4	Tests catalytiques	130
3.4.1	Equipement pour l'hydrogénation	130
3.4.2	La réaction d'hydrogénation du styrène	133
3.4.3	Dosage par chromatographie en phase gazeuse	134
3.4.4	Traitement des données issues du dosage chromatographique	135
3.4.5	Mise au point des conditions réactionnelles	136
3.5	Références	139
4.	Résultats et Discussion	141
4.1	Introduction	142
4.2	Matériaux de type PMOS	144
4.2.1	Caractérisations structurales et texturales des matériaux	145
4.2.1.1	Diffraction des rayons X	145
4.2.1.2	Porosimétrie par adsorption d'azote	149
4.2.2	Déterminations quantitatives globales	153
4.2.2.1	Analyse thermogravimétrique	153
4.2.2.2	Analyses élémentaires	158
4.2.3	Caractérisation du site métallique	162
4.2.3.1	Résonance magnétique nucléaire du silicium	162
4.2.3.2	Analyses élémentaires autour du site métallique	164

4.2.3.3 Résonance magnétique nucléaire du phosphore.....	166
4.3 Matériaux de type SBA-15	168
4.3.1 Caractérisations structurales et texturales des matériaux	169
4.3.1.1 Diffraction des rayons X	169
4.3.1.2 Porosimétrie par adsorption d'azote.....	170
4.3.2 Déterminations quantitatives globales.....	172
4.3.2.1 Analyse thermogravimétrique	172
4.3.2.2 Analyses élémentaires	175
4.3.3 Caractérisation du site métallique	178
4.3.3.1 Résonance magnétique nucléaire du silicium	178
4.3.3.2 Analyses élémentaires autour du site métallique	178
4.3.3.3 Résonance magnétique nucléaire du phosphore.....	179
4.4 Réactivité stœchiométrique des matériaux PMOS et SBA-15 : insertion de chlorure d'étain.	181
4.4.1 Caractérisations structurales et texturales des matériaux	181
4.4.1.1 Diffraction des rayons X	181
4.4.1.2 Porosimétrie par adsorption d'azote.....	184
4.4.2 Déterminations quantitatives globales.....	187
4.4.2.1 Analyse thermogravimétrique	187
4.4.2.2 Analyses élémentaires	192
4.4.3 Caractérisation du site métallique	194
4.4.3.1 Résonance magnétique nucléaire du silicium	194
4.4.3.2 Analyses élémentaires autour du site métallique	195
4.4.3.3 Résonance magnétique nucléaire du phosphore.....	196
4.5 Spectroscopie EXAFS des matériaux PMOS et SBA-15.....	199
4.5.1 Etude EXAFS du précurseur moléculaire et des matériaux hybrides au seuil LIII du platine	199
4.5.1.1 Complexe moléculaire $\text{PtCl}_2(\text{PPh}_2(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Si}(\text{OEt})_3)_2$	200
4.5.1.2 Pt@PMOS-19.....	202
4.5.1.3 Pt@PMOS-16,.....	205
4.5.1.4 Pt@SBA15	205
4.5.1.5 conclusion.....	206
4.5.2 Etude EXAFS des matériaux platine-étain au seuil du platine.....	207

4.5.2.1 Pt-Sn@PMOS-19	209
4.5.2.2 Pt-Sn@PMOS-16	210
4.5.2.3 Pt-Sn@SBA15.....	211
4.5.2.4 conclusion.....	213
4.5.3 Etude EXAFS des matériaux platine-étain au seuil K de l'étain.....	213
4.5.3.1 Pt-Sn@PMOS-19	215
4.5.3.2 Pt-Sn@PMOS-16	216
4.5.3.3 Pt-Sn@SBA15.....	217
4.5.3.4 Etude XANES de la position de seuil au seuil K de l'étain	219
4.5.4 Conclusion des études EXAFS.....	221
4.6 Réactivité catalytique des matériaux hybrides. Comparaison avec la catalyse homogène.	223
4.6.1 Etude préalable en phase homogène.....	224
4.6.1.1 Influence de la pression d'hydrogène.....	224
4.6.1.2 Influence de la température	225
4.6.1.3 Influence de la quantité de co-catalyseur	226
4.6.2 Répétabilité des conditions standard de catalyse.....	228
4.6.3 Etude de l'influence de paramètres expérimentaux sur la catalyse homogène	229
4.6.3.1 Nature du système catalytique.....	229
4.6.3.2 Influence de la quantité de co-catalyseur SnCl ₂	231
4.6.3.3 Influence de la concentration en platine.....	234
4.6.3.4 Influence de la présence de co-solvant sur l'activité catalytique	237
4.6.3.5 Conclusion.....	241
4.6.4 Catalyse par les matériaux hybrides	242
4.6.4.1 Activité catalytique des matériaux en l'absence de platine ou d'étain.....	242
4.6.4.2 Influence de la charge en platine des matériaux Pt@PMOS sur l'activité catalytique	243
4.6.4.3 Influence du temps de stabilisation par silylation des matériaux Pt@PMOS.....	246
4.6.4.4 Influence de la silylation finale sur le matériau Pt@SBA15.....	248
4.6.4.5 Comparaison des activités catalytiques des systèmes homogènes et hétérogènes.....	250
4.6.4.6 Conclusion.....	253

4.7 Discussion des résultats	255
4.7.1 Structure des matériaux hybrides	255
4.7.1.1 Incorporation du complexe de platine dans les murs des matériaux PMOS	255
4.7.1.2 Optimisation de la réaction de silylation des matériaux de type PMOS	260
4.7.2 Coordination du complexe de platine dans les matériaux	261
4.7.3 Réaction d'insertion stœchiométrique sur les matériaux	262
4.7.4 Catalyse homogène d'hydrogénation du styrène.....	268
4.8 Références	271
 5. Conclusion Générale.....	 274

Liste des tableaux

Tableau 2. 1 : choix du métal et du type de solvant pour l'hydrogénation catalytique hétérogène de groupements fonctionnels, d'après la référence [1].	17
Tableau 2. 2 : profils attendus de sélectivités pour l'hydrogénation catalytique hétérogène des alcènes, d'après la référence [1].	18
Tableau 2. 3 : conditions réactionnelles utilisées dans l'hydrogénation catalytique homogène d'oléfines par des complexes $\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ co-catalysés par SnCl_2 .	23
Tableau 2. 4 : récapitulatif des conditions de synthèse des matériaux organométalliques – PMOS.	54
Tableau 3. 1 : solvants et méthodes de séchage utilisés.	77
Tableau 3. 2 : réactifs utilisés.	78
Tableau 3. 3 : gaz utilisés.	79
Tableau 3. 4 : conditions d'acquisition en RMN à l'état solide.	90
Tableau 3. 5 : paramètres de simulation EXAFS des composés moléculaires aux seuils d'absorption LIII du platine et K de l'étain.	111
Tableau 3. 6 : données RMN ^{13}C des complexes bis(benzonitrile)dichloroplatine(II) ; solvant CD_2Cl_2 .	114
Tableau 3. 7 : données RMN du complexe <i>cis</i> -bis[2-(diphénylphosphinoéthyl)-triéthoxysilane]dichloroplatine(II) ; solvant CD_2Cl_2 .	115
Tableau 3. 8 : données RMN ^{31}P du complexe chlorotrichlorostannatobis(triphénylphosphine) platine(II) ; solvant CH_2Cl_2 .et C_6D_6 .	118
Tableau 3. 9 : données extraites du spectre RMN ^{31}P du milieu de préparation du composé chlorotrichlorostannatobis[2-(diphénylphosphinoéthyltriéthoxysilane)]-platine(II) ; solvants CH_2Cl_2 , $\text{Me}_2\text{C}(\text{O})$ et C_6D_6 .	119

Tableau 4. 1 : comparaison des données de diffraction des rayons X des matériaux PMOS (après stabilisation par silylation et extraction du gabarit).....	148
Tableau 4. 2 : caractéristiques texturales des matériaux SBA-3mod, Pt@PMOS-16 et Pt@PMOS-19.....	152
Tableau 4. 3 : données d'analyse thermogravimétrique pour les matériaux Pt@PMOS à teneurs massiques variables en platine. Comparaison avec le matériau SBA-3mod sans platine.	155
Tableau 4. 4 : analyses quantitatives sur le silicium pour les matériaux de type PMOS.	160
Tableau 4. 5 : analyses quantitatives sur le carbone pour les matériaux de type PMOS.	160
Tableau 4. 6 : analyses élémentaires dédiées au site métallique des matériaux de type PMOS	165
Tableau 4. 7 : données de diffraction des rayons X du matériau Pt@SBA15 (2,2% Pt). Suivi de synthèse.	169
Tableau 4. 8 : caractéristiques texturales du matériau Pt@SBA15. Evolution des paramètres au cours de la synthèse.....	171
Tableau 4. 9 : données d'analyse thermogravimétrique pour Pt@SBA15. Suivi de synthèse.	173
Tableau 4. 10 : données thermogravimétriques renormalisées entre 200 et 1000°C pour les matériaux de type SBA-15.	174
Tableau 4. 11 : analyses quantitatives sur le silicium pour les matériaux de type SBA15. ...	176
Tableau 4. 12 : analyses quantitatives sur le carbone pour les matériaux de type SBA15. ...	176
Tableau 4. 13 : teneurs élémentaires du matériau Pt@SBA15. Evolution au cours de la synthèse.	179
Tableau 4. 14 : évolution des données de diffraction des rayons X des matériaux Pt@PMOS et Pt@SBA15 pendant la réaction stœchiométrique avec SnCl ₂	183
Tableau 4. 15 : caractéristiques texturales des matériaux de type PMOS et SBA-15. Evolution au cours de la réaction stœchiométrique.....	186
Tableau 4. 16 : données d'analyse thermogravimétrique pour les matériaux Pt@PMOS et SBA15. Evolution au cours de la réaction stœchiométrique avec SnCl ₂	191

Tableau 4. 17 : analyses quantitatives sur le silicium pour les matériaux de type PMOS.	193
Tableau 4. 18 : analyses quantitatives sur le carbone pour les matériaux de type PMOS.	193
Tableau 4. 19 : teneurs élémentaires des matériaux de type PMOS et SBA15. Evolution au cours de la réaction stœchiométrique.	195
Tableau 4. 20 : paramètres de simulation EXAFS des matériaux hybrides et du précurseur moléculaire au seuil LIII du platine.....	208
Tableau 4. 21 : paramètres de simulation EXAFS au seuil du platine des matériaux hybrides après réaction stœchiométrique avec SnCl_2	214
Tableau 4. 22 : paramètres de simulation EXAFS au seuil de l'étain des matériaux hybrides après réaction stœchiométrique avec SnCl_2	220
Tableau 4. 23 : influence de la nature du catalyseur homogène sur l'activité catalytique.	231
Tableau 4. 24 : influence de la quantité de co-catalyseur ajouté sur l'activité catalytique du système homogène.....	234
Tableau 4. 25 : influence de la concentration en Pt sur l'activité catalytique du système homogène.	237
Tableau 4. 26 : influence de la présence de co-solvant sur l'activité catalytique du système homogène.	240
Tableau 4. 27 : activité catalytique des matériaux sans ajout de SnCl_2	243
Tableau 4. 28 : données d'activité catalytique : influence de la charge en platine des matériaux PMOS.	246
Tableau 4. 29 : données d'activité catalytique : influence de la durée de silylation intermédiaire des matériaux PMOS à une teneur massique de 2% environ en platine.	248
Tableau 4. 30 : comparaison des activités catalytiques des matériaux avec les complexes moléculaires analogues.....	253

Liste des figures

Figure 2. 1 : phosphines chélatantes pour l'hydrogénation asymétrique, d'après la référence [1].	21
Figure 2. 2 : cycle catalytique établi pour l'hydrogénation homogène de doubles liaisons carbone – carbone catalysée par les systèmes platine – étain. Le mécanisme d'isomérisation est également montré, d'après les références [59, 60, 62-65].	24
Figure 2. 3 : mécanisme d'insertion de SnCl_2 dans une liaison Pt-Cl.	26
Figure 2. 4 : famille de matériaux M41S : a : MCM-41 ; b : MCM-48 ; c : MCM-50, d'après la référence [83].	31
Figure 2. 5 : formation de matériaux mésoporeux par structuration supramoléculaire. a : mécanisme de type cristal liquide ; b : mécanisme par autoassemblage, d'après la référence [83].	32
Figure 2. 6 : interactions existant entre les espèces inorganiques et les têtes de tensioactifs structurant, selon les conditions de synthèses : acide, basique ou neutre. Interactions électrostatiques : $\text{S}+\text{I}^-$, $\text{S}+\text{X}-\text{I}^+$, $\text{S}-\text{M}+\text{I}^-$, $\text{S}-\text{I}^+$; ou par liaison hydrogène : $\text{S}(\text{OI})_0/\text{N}(\text{OI})_0$, $\text{S}(\text{XI})_0$. (S : gabarit structurant ; I : espèces inorganiques), d'après la référence [83].	33
Figure 2. 7 : greffage post synthétique de fonctions organo/métallo/siliciques sur une phase mésoporeuse silicique à l'aide d'un groupement $(\text{R}'\text{O})_3\text{SiR}$ (R et R', fonctions organiques), d'après la référence [83].	43
Figure 2. 8 : méthode par co-condensation (synthèse directe) de fonctionnalisation organique ou organométallique des silices mésoporeuses (R = groupe fonctionnel), d'après la référence [83].	45
Figure 2. 9 : représentation schématique de la voie de synthèse pour l'obtention d'organosilicates mésoporeux périodiques (R = pont organique), d'après la référence [83]. ...	48
Figure 2. 10 : précurseur organophosphine de rhodium utilisé par Dufaud et al [229].	53

Figure 2. 11 : précurseur vanadyle – salen utilisé par Baleizão et al [230, 231] (R1 = Me ou tBu ; R2 = H ou (CH ₂) ₄ (1R,2R)).	54
Figure 2. 12 : cyanosilylation des aldéhydes	57
Figure 3. 1 : diffraction des rayons-X sur deux plans réticulaires	82
Figure 3. 2 : schématisation de l'arrangement des pores	83
Figure 3. 3 : isotherme d'adsorption – désorption d'azote à 77 K typique pour un matériau silicique mésoporeux de type SBA-15	84
Figure 3. 4 : thermogramme typique d'un matériau hybride de type PMOS. a : variation de la masse ; b : dérivée de la variation de masse.	88
Figure 3. 5 : exemple d'extraction du signal EXAFS, $\chi(k)$, des données absorption X au seuil LIII du platine pour l'échantillon Pt@PMOS-19. a : détermination de $\mu_{\text{préseuil}}$; b : détermination du polynôme et de la fonction <i>spline</i> ; c : détermination de E_0 et du saut de seuil $\Delta\mu_0$; d : extraction du signal EXAFS pondéré en k ; e : module de la transformée ; f : Partie réelle (----) et imaginaire (—) de la transformée de Fourier dans la zone 1 à 5 Å.	97
Figure 3. 6 : comparaison des signaux EXAFS moyens de transmission et de fluorescence de l'échantillon Pt@PMOS-19 ; extraction du bruit expérimental. a : signal EXAFS de transmission entre 2,96 et 15,16 Å ⁻¹ ; b : signal EXAFS de fluorescence entre 2,96 et 15,16 Å ⁻¹ ; c : transformée de Fourier du signal de transmission ; d : transformée de Fourier du signal de fluorescence ; e : transformée de Fourier inverse filtrée entre 1.20 et 2.44 Å – insert : détail de la partie 9 to 15 Å ⁻¹ ; f : bruit obtenu par transformée de Fourier inverse du signal filtré au-dessus de 5,15 Å.	101
Figure 3. 7 : signaux EXAFS simulés par RoundMidnight à partir des fonctions de phases et d'amplitude obtenues avec FEFF8 entre 3 et 15 Å ⁻¹ , la transformée de Fourier est pondérée d'une fenêtre de type Kaiser paramétrée à $\tau = 3,0$. a et b : EXAFS et transformée de Fourier pour Pt-O ₄ à 1,97 Å , avec $\Delta E_0 = 7,8$ eV et $\sigma_0^2 = 0,0013$ Å ² ; c et d : EXAFS et transformée de Fourier pour Pt-Cl ₄ à 2,307 Å ($\Delta E_0 =$	

7,6 eV, $\sigma_0^2 = 0,0023 \text{ \AA}^2$; e et f : EXAFS et transformée de Fourier pour Pt-Sn ₁ à 2,59 Å ($\Delta E_0 = 7,7 \text{ eV}$, $\sigma_0^2 = 0,0036 \text{ \AA}^2$).	107
Figure 3. 8 : spectre RMN du phosphore du complexe moléculaire d'insertion chloro-trichlorostannatobis(triphénylphosphine)platine(II).	121
Figure 3. 9 : spectre RMN du phosphore du milieu de préparation du composé chlorotrichlorostannatobis[2-(diphénylphosphinoéthyltriéthoxysilane)]-platine(II) ; solvants CH ₂ Cl ₂ , Me ₂ C(O) et C ₆ D ₆ .	124
Figure 3. 10 : spectre RMN du proton du milieu de synthèse ; solvants CH ₂ Cl ₂ , Me ₂ C(O) et C ₆ D ₆ . a : complexe dichlorobis[2-(diphénylphosphinoéthyltriéthoxysilane)] platine(II) ; b : milieu de synthèse ; attributions des déplacements chimiques :	125
Figure 3. 11 : représentation schématique du montage d'hydrogénation.	135
Figure 3. 12 : représentation schématique de l'intérieur du montage d'hydrogénation.	136
Figure 3. 13 : chromatogramme typique de mélange réactionnel réel.	139
Figure 4. 1 : diffractogramme de rayons X de matériaux PMOS à teneurs massiques variables en platine. a : SBA-3mod (0% Pt) ; b : Pt@PMOS-16 (1,2% Pt) ; c : Pt@PMOS-19 (2,5% Pt).	146
Figure 4. 2 : diffractogramme de rayons X de matériaux Pt@PMOS (Pt ≈ 2% en masse), à durée de stabilisation variable. a : Pt@PMOS-20 (90 min) ; b : Pt@PMOS-21 (120 min) ; c : Pt@PMOS-19 (150 min).	147
Figure 4. 3 : isothermes d'adsorption – désorption d'azote à 77 K des matériaux PMOS à teneurs massiques variables en platine. -□- : SBA-3mod (0%) ; -○- : Pt@PMOS-16 (1,2%) ; -△- : Pt@PMOS-19 (2,5%).	150
Figure 4. 4 : distribution des diamètres de pores des matériaux PMOS à teneur variable en platine. Modélisation BdB.	151
Figure 4. 5 : analyse thermogravimétrique des matériaux Pt@PMOS à teneurs massiques variables en platine. A : pertes de masse ; B : dérivées des pertes de masse. a : SBA-3mod (0% Pt) ; b : Pt@PMOS-16 (1,2% Pt) ; c : Pt@PMOS-19 (2,5% Pt). Conditions d'analyse : rampe de 10°C / min sous un flux d'air sec (30 ml / min).	154

Figure 4. 6 : analyse thermogravimétrique de matériaux PMOS à teneur en platine comparable ($\approx 2\%$ en masse) et durée de stabilisation variable. A : pertes de masse ; B : dérivées des pertes de masse. a : Pt@PMOS-20 (90 min) ; b : Pt@PMOS-21 (120 min) ; c : Pt@PMOS-19 (150 min). Conditions d'analyse : rampe de $10^{\circ}\text{C} / \text{min}$ sous un flux d'air sec ($30 \text{ ml} / \text{min}$)	157
Figure 4. 7 : spectre RMN CP-MAS du silicium-29 du matériau Pt@PMOS-19.....	163
Figure 4. 8 : spectre RMN ^{31}P CP-MAS du matériau Pt@PMOS-19. a : RMN solide CP-MAS ; b : RMN en solution (CD_2Cl_2) du précurseur moléculaire.....	167
Figure 4. 9 : diffractogramme de rayons X des matériaux Pt@PMOS-19 et Pt-Sn@PMOS-19. a : Pt@PMOS-19 (2,5% Pt) et b : Pt-Sn@PMOS-19 (2,3% Pt).....	182
Figure 4. 10 : isothermes d'adsorption – désorption d'azote à 77 K du matériau Pt@PMOS-19 (-□-) et Pt-Sn@PMOS-19 (-■-)......	184
Figure 4. 11 : distribution des diamètres de pores des matériaux Pt@PMOS-19 et Pt-Sn@PMOS-19. Modélisation BdB. -□- : Pt@PMOS-19 et -■- : Pt-Sn@PMOS-19	185
Figure 4. 12 : analyse thermogravimétrique comparative des matériaux Pt@PMOS-16 (a) et Pt-Sn@PMOS-16 (b). Conditions d'analyse : rampe de $10^{\circ}\text{C} / \text{min}$ sous un flux d'air sec ($30 \text{ ml} / \text{min}$).....	188
Figure 4. 13 : analyse thermogravimétrique comparative des matériaux Pt@PMOS-19 (a) et Pt-Sn@PMOS-19 (b). Conditions d'analyse : rampe de $10^{\circ}\text{C} / \text{min}$ sous un flux d'air sec ($30 \text{ ml} / \text{min}$).....	189
Figure 4. 14 : analyse thermogravimétrique comparative des matériaux Pt@SBA15 (a) et Pt-Sn@SBA15 (b). Conditions d'analyse : rampe de $10^{\circ}\text{C} / \text{min}$ sous un flux d'air sec ($30 \text{ ml} / \text{min}$).	190
Figure 4. 15 : spectre RMN ^{31}P (CP-MAS) des matériaux Pt@PMOS-19 (a) et Pt-Sn@PMOS-19 (b)......	197
Figure 4. 16 : spectre RMN CP-MAS du phosphore-31 des matériaux Pt@SBA15 (a) et Pt-Sn@SBA15 (b).	198

Figure 4. 17 : spectres EXAFS au seuil LIII du platine (A) et transformée de Fourier respective (B) des complexes et matériaux hybrides. a : $[\text{PtCl}_2(\text{PPh}_2(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Si}(\text{OEt})_3)_2]$, b : Pt@PMOS-19, c : Pt@PMOS-16, d : Pt@SBA15.....	200
Figure 4. 18 : Comparaison des spectres expérimentaux (marqueurs) et simulés (lignes) des signaux EXAFS et transformée de Fourier correspondante. A et B : complexe $\text{PtCl}_2(\text{PPh}_2(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Si}(\text{OEt})_3)_2$; C et D : matériau Pt@PMOS-19.	204
Figure 4. 19 : détails des deux premières oscillations du spectre EXAFS en A et de la transformée de Fourier de l'ensemble du signal du Pt@SBA15 au seuil LIII du platine: l'évolution indiquée par les flèches s'appuie sur le premier, le deuxième et le cinquième spectres	206
Figure 4. 20 : spectres EXAFS au seuil LIII du platine (A) et module de transformée de Fourier (B). a : Pt-Sn@PMOS-19, b : Pt-Sn@PMOS-16, c : Pt-Sn@SBA15. Les flèches indiquent les limites prises pour le filtre FT ayant servi pour délimiter le domaine simulé ..	209
Figure 4. 21 : comparaison au seuil du platine des spectres EXAFS (A) expérimentaux (marqueurs) et simulés (lignes) et de la transformée de Fourier (B) pour le matériau Pt-Sn@PMOS-19. ▲ et ▼ : partie réelle, ● : partie imaginaire expérimentale et – : parties réelles et imaginaires théoriques.....	211
Figure 4. 22 : évolution de la coordination moyenne du platine obtenue par simulation des spectres EXAFS collectées successivement sur le même échantillons Pt@SBA15 (les barres verticales indique l'erreur , les symboles sont définis dans l'insert.....	212
Figure 4. 23 : spectres EXAFS (A) au seuil K de l'étain et module de la transformée de Fourier (B). a : Pt-Sn@PMOS-19, b : Pt-Sn@PMOS-16, c : Pt-Sn@SBA15.	215
Figure 4. 24 : comparaison des spectres expérimentaux et simulés des signaux EXAFS, filtres et transformées de Fourier correspondantes au seuil K de l'étain. A et B : matériau Pt-Sn@PMOS-16 ; C et D : matériau Pt-Sn@SBA15. A et C, filtre expérimental (●) et simulation (—), et décalé de +0,2, filtre expérimental (●) et EXAFS total (—) ; B et D, parties réelles (▲ et ▼) et parties imaginaires (●) de la transformée de Fourier et simulations correspondantes (—).	218

Figure 4. 25 : XANES au seuil K de l'étain: détail du saut de seuil normalisé avec en insert le seuil complet de Pt-Sn@SBA15. - - : SnCl_2 , - · · - : $\text{Pt}(\text{Cl})(\text{SnCl}_3)(\text{PPh}_3)_2$, - - - : Pt-Sn@PMOS-19 et — : Pt-Sn@SBA15.....	219
Figure 4. 26 : influence de la pression d'hydrogène sur l'activité catalytique homogène <i>in situ</i> : conversion après 180 minutes de réaction.	225
Figure 4. 27 : influence de la température sur l'activité catalytique homogène <i>in situ</i> : conversion après 180 minutes de réaction.	226
Figure 4. 28 : influence du rapport molaire Sn/Pt sur l'activité catalytique homogène <i>in situ</i> : conversion après 180 minutes de réaction.	227
Figure 4. 29 : répétabilité des tests catalytiques homogènes <i>in situ</i>	228
Figure 4. 30 : influence de la nature du catalyseur homogène sur l'activité catalytique. -□- : <i>cis</i> $\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2 + \text{SnCl}_2$ ajouté <i>in situ</i> ; -■- : $\text{Pt}(\text{Cl})(\text{SnCl}_3)(\text{PPh}_3)_2$ préformé <i>ex situ</i>	230
Figure 4. 31 : influence de la quantité de co-catalyseur ajouté sur l'activité catalytique du système <i>cis</i> $\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2 + \text{SnCl}_2$ généré <i>in situ</i> . Équivalents de SnCl_2 ajoutés : 1 (-□-), 5 (-○-) et 10 (-△-).....	232
Figure 4. 32 : influence de la quantité de co-catalyseur ajouté sur l'activité catalytique du système $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{Cl})(\text{SnCl}_3)$ préformé <i>ex situ</i> . Équivalents de SnCl_2 totaux : 1 (-□-), 5 (-○-) et 10 (-△-).....	233
Figure 4. 33 : influence de la concentration en platine sur l'activité catalytique du système <i>cis</i> $\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2 + \text{SnCl}_2$ généré <i>in situ</i> . Rapports molaires styrène / Pt : 500 (-■-) et 5000 (-□-).....	235
Figure 4. 34 : influence de la concentration en platine sur l'activité catalytique du système $\text{Pt}(\text{Cl})(\text{SnCl}_3)(\text{PPh}_3)_2$ préformé <i>ex situ</i> . Rapports molaires styrène / Pt : 500 (-■-) et 5000 (-□-).....	236
Figure 4. 35 : influence de la présence de co-solvant sur l'activité catalytique du système <i>cis</i> $\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2 + \text{SnCl}_2$ généré <i>in situ</i> . Volumes d'acétone : 0 ml (-□-), 1 ml (-○-) et 5 ml (-△-).....	238
Figure 4. 36 : influence de la présence de co-solvant sur l'activité catalytique du système $\text{Pt}(\text{Cl})(\text{SnCl}_3)(\text{PPh}_3)_2$ préformé <i>ex situ</i> . Volumes d'acétone : 0 ml (-□-) et 5 ml (-△-).....	239

Figure 4. 37 : influence de la charge en platine des matériaux PMOS sur l'activité catalytique, à concentration en platine constante dans le milieu. Espèce catalytique générée <i>in situ</i> . -□- : Pt@PMOS-16 (Pt : 1,2%) et -○- : Pt@PMOS-19 (Pt : 2,5%).....	244
Figure 4. 38 : influence de la charge en platine des matériaux PMOS sur l'activité catalytique, à concentration en platine constante dans le milieu. Espèce catalytique préformée <i>ex situ</i> . -□- : Pt-Sn@PMOS-16 (Pt : 1,1%) et -○- : Pt-Sn@PMOS-19 (Pt : 2,3%).....	245
Figure 4. 39 : influence de la durée de silylation des matériaux PMOS sur l'activité catalytique. Système catalytique généré <i>in situ</i> . Durée de silylation : 90 minutes (-□-), 120minutes (-○-) et 150 minutes (-△-).....	247
Figure 4. 40 : comparaison des activités catalytiques des matériaux de type SBA15. Pt@SBA15 + SnCl ₂ ajouté <i>in situ</i> (-□-), Pt-Sn@SBA15 <i>ex situ</i> (-○-) et silice SBA-15 et complexe greffé, puis SnCl ₂ ajouté <i>in situ</i> (-△-).....	249
Figure 4. 41 : comparaison des activités catalytiques des systèmes homogènes et hétérogènes générés <i>in situ</i> . Complexes et matériaux : PtCl ₂ (PPh ₃) ₂ (-□-), Pt@PMOS-19 (-○-) et Pt@SBA15 (-△-).....	251
Figure 4. 42 : comparaison des activités catalytiques des systèmes homogènes et hétérogènes générés <i>ex situ</i> . Complexes et matériaux : Pt(Cl)(SnCl ₃)(PPh ₃) ₂ (-□-), Pt-Sn@PMOS-19 (-○-) et Pt-Sn@SBA15 (-△-).....	252
Figure 4. 43 : analyse thermogravimétrique (dérivées des pertes de masse) des matériaux PMOS et SBA15 à teneur en platine comparable (≈ 2% en masse). a : Pt@PMOS-19 ; b : Pt@SBA15 ; c : complexe de platine pur. Conditions d'analyse : rampe de 10°C / min sous un flux d'air sec (30 ml / min).....	257
Figure 4. 44 : corrélation entre l'énergie de seuil E ₀ et le nombre de coordination moyen en oxygène (○ et ●) et en chlore (Δ et ▲) autour de l'étain.....	265
Figure 4. 45 : spectroscopie EXAFS au seuil de l'étain : espèce riche en chlore (a) et riche en oxygène (b). O _L : ligand oxygène de type L (acétone, silanol ou eau) ; O _X : ligand oxygène de type X (hydroxy, silanolate).....	267

Liste des annexes

Annexe A. Caractérisations

Annexe B. Spectroscopie EXAFS

Glossaire

ATG	analyse thermogravimétrique
BET	caractérisation de porosimétrie par isothermes d'adsorption et désorption d'azote à 77 K
COD	1,5-cyclooctadiène
CTAB	bromure de cétyltriméthylammonium
DRX	diffraction des rayons X
D-W	Debye-Waller (facteur)
EXAFS	Extended X-ray Absorption Fine Structure : caractérisation par absorption de rayons-X
FID	détecteur à ionisation de flamme
GC	chromatographie en phase gazeuse
LUS	Laval University Silica : nom d'une silice mésoporeuse périodique
P123	Pluronic P123
PEG	polyéthylène glycol
PMOS	Periodic Mesoporous OrganoSilica : famille d'organosilices mésostructurée périodique
PPG	polypropylène glycol
RMN	résonance magnétique nucléaire
SBA-15	Santa Barbara-15 : nom d'une silice mésoporeuse périodique
TEOS	tétraéthoxysilane ou tétraéthylorthosilicate
TMS-Cl	Chlorure de triméthylsilane (CH ₃)SiCl
TON	Turnover Number : nombre de rotations
TOF	Turnover Frequency : nombre de rotations par unité de temps

CHAPITRE 1

INTRODUCTION GENERALE

La catalyse est la pierre angulaire de l'industrie chimique. Près de 80 % des procédés que l'industrie chimique a mis en œuvre font appel à la catalyse, notamment hétérogène. En augmentant substantiellement la vitesse des transformations chimiques et en améliorant la sélectivité de la réaction vers le produit recherché, la catalyse accroît considérablement la capacité de production des unités industrielles. Cette augmentation de productivité permet de diminuer les dimensions des unités de production, d'où une économie dans l'investissement et de matières premières. Des sources d'énergie alternatives ont vu un développement rapide par des procédés catalytiques, la protection de notre environnement est améliorée par des procédés basés sur la catalyse. Les possibilités ouvertes par la catalyse pour améliorer les procédés chimiques sont grandes.

Du point de vue historique, le terme catalyse fut introduit par Berzélius en 1836 (du grec *kata* « en bas » et *lyn* « dissoudre »). Dès 1814, Kirchhoff rapporte l'hydrolyse de l'amidon catalysée par les acides, en 1817 Davy remarque que l'introduction de platine chaud dans un mélange d'air et de gaz issus du charbon conduit à chauffer à blanc le métal. En 1871, le procédé Deacon met en œuvre un catalyseur à base d'argile imprégnée de sels de cuivre pour l'oxydation de l'acide chlorhydrique en chlore. Le XX^{ème} siècle est celui des découvertes marquantes. Citons par exemple Normann, qui réalise en 1901 l'hydrogénation de l'acide oléique en acide stéarique sur du nickel finement divisé. Sabatier et Grignard étendent le principe de la réaction d'hydrogénation sur les métaux finement divisés. Cette réaction est encore largement utilisée de nos jours dans de nombreux domaines (alimentation, pharmacie, savonnerie, parfumerie, peinture,...) et le nickel reste le métal phare. La synthèse de l'ammoniac à partir d'azote et d'hydrogène est démontrée en 1911 par Haber et Bosch en présence de Fe_3O_4 réduit. Cet ammoniac peut être oxydé sur du platine pour fabriquer l'acide nitrique, matière première des engrais chimiques. Dans les années 1920 le procédé Fischer – Tropsch permet d'obtenir des alcanes, alcènes et alcools à partir de monoxyde de carbone et d'hydrogène à l'aide de catalyseur à base de fer et de cobalt. L'oxydation catalytique du dioxyde de soufre en trioxyde de soufre sur V_2O_5 permet la synthèse à grande échelle d'acide sulfurique, essentiel pour le traitement de la laine et pour la fabrication de molécules chimiques clés dans la production d'engrais. À la fin des années

1930, le craquage catalytique apparaît, offrant la possibilité de casser les liaisons carbone – carbone. Le procédé Houdry utilise une argile de type montmorillonite acidifiée pour craquer les grosses molécules typiques du gasoil en plus petites qui ,composent les essences.

La catalyse hétérogène sera un acteur important du développement de procédés durant les Trente Glorieuses. Dans les années 1950 les polymères apparaissent grâce notamment au procédé Ziegler-Natta utilisant des catalyseurs à base de chlorure de titane et d'alkyl-aluminium. Le traitement du pétrole gagne en qualité avec l'hydrodésulfuration sur des catalyseurs à base de sulfure de cobalt et de molybdène et avec l'hydrotraitement des naphthas par des catalyseurs de cobalt et de molybdène déposés sur alumine. La catalyse sur des surfaces prendra de l'ampleur à partir du début des années 1960 avec des réactions importantes comme l'ammoxidation du propylène sur des catalyseurs à base d'oxydes de bismuth et de molybdène qui conduit à la fabrication d'acrylonitrile ou encore l'oxychloration de l'éthylène en chlorure de vinyle sur des catalyseurs à base de chlorure de cuivre. Concernant d'autres types de chimie, signalons qu'à partir de la fin des années 1960 se développe la catalyse industrielle par l'immobilisation d'enzymes, ce qui permet le développement des pénicillines semi-synthétiques ou l'isomérisation du glucose en fructose. La décennie 1970 voit apparaître le pot d'échappement catalytique à base de platine, rhodium et palladium.

Les années 1960 marquent également l'apparition des zéolites de synthèse actives et sélectives pour l'isomérisation des alcanes. Dès lors ces matériaux poreux vont faire l'objet d'intenses études pour leurs propriétés catalytiques et pour la mise au point de nombreuses zéolites aux propriétés adaptées à la taille des molécules et aux réactions à catalyser. La zéolite qui a été la plus étudiée est sans doute la ZSM-5, qui possède une maille orthorhombique et un diamètre de pore de 5,5 Å environ. Elle est particulièrement intéressante par sa capacité à résister à la formation de dépôts carbonés et d'ailleurs, à partir des années 1980 sa forme acide est utilisée dans le procédé MTG (*methanol-to-gasoline*) permettant d'obtenir de l'essence à partir du méthanol.

Les zéolites constituent donc une famille de catalyseurs hétérogènes très intéressante mais ont une limitation majeure : la taille de leurs pores limite la diffusion vers leurs sites actifs à des molécules de taille peu importante. A cela, des chercheurs de la compagnie Mobil ont répondu par la découverte en 1992 d'une nouvelle famille de tamis moléculaires

mésoporeux, appelée M41S [1]. Ces silicates et alumino-silicates possèdent des surfaces spécifiques très élevées de l'ordre – de $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ – et des canaux de diamètre uniforme pouvant varier entre 15 et 100 \AA . Cette découverte a suscité un énorme intérêt du fait de la possibilité de donner des propriétés catalytiques à ces matériaux pour traiter des molécules encombrantes qui ne pouvaient l'être par des zéolites. Le concept de synthèse repose, comme pour les zéolites de synthèse, sur l'utilisation d'un gabarit pour structurer l'assemblage du réseau inorganique par polycondensation, mais ici, les gabarits sont des micelles de tensioactifs. Ce concept a été étendu depuis à une multitude de tensioactifs et de précurseurs inorganiques pour donner naissance à une grande variété de matériaux mésostructurés. Parmi les précurseurs, nous notons l'utilisation depuis 1999 de molécules hybrides de type silsesquioxane capables de donner des matériaux mésostructurés dont les parois sont constituées d'entités à la fois organiques et inorganiques [2]. Ces matériaux sont dénommés organosilicates mésoporeux périodiques (PMOS).

Nous venons de décrire quelques moments clés de la catalyse par des solides et des matériaux poreux. A partir du milieu des années 1960, Wilkinson et ses collaborateurs ouvrent la voie à la catalyse par des complexes homogènes de métaux de transition en découvrant que certains complexes de rhodium sont remarquablement actifs pour l'hydrogénation et l'hydroformylation des oléfines [3]. Cela débouche rapidement sur des applications industrielles parmi lesquelles les réactions de carbonylation des oléfines ou du méthanol (production d'acide acétique par le procédé Cativa avec des complexes d'iridium). Citons également l'oxydation ou la polymérisation de mono-oléfines (production de polyéthylène sur le dichlorure de zirconocène par exemple), ou la métathèse des oléfines par des complexes de ruthénium – carbène. L'acide adipique, précurseur du nylon, est obtenu à partir du cyclohexane par oxydation catalytique sur des complexes de cobalt et les acides et esters téréphtaliques, par oxydation du *p*-xylène sur des complexes de cobalt et manganèse. Les esters téréphtaliques servent eux-mêmes à préparer les polyesters avec l'éthylène glycol (catalyseurs à base de titane).

Rapidement la question s'est posée concernant la possibilité de réutiliser les complexes métalliques moléculaires plus facilement en les faisant fonctionner dans une autre phase, notamment en ancrant ceux-ci sur un support solide. C'est précisément la problématique à laquelle contribue l'étude présentée dans ce manuscrit. Les premières publications faisant état de cette méthodologie remontent au milieu des années 1960 [4]. Les recherches sur ces

nouveaux types de catalyseurs à l'interface de la catalyse homogène et hétérogène, que Grubbs a appelé pour la première fois catalyseurs hybrides en 1977 [5], étaient motivées par la possibilité de combiner les avantages des catalyseurs homogènes à base de complexes métalliques moléculaires – grandes activités et sélectivités – avec ceux des catalyseurs hétérogènes – longue durée de vie et facilité de séparation.

Cependant, malgré les très nombreux travaux à ce jour, il n'existe pas d'application pratique de très grande importance. Seule une poignée de réactions d'hydrogénation sélectives permettant la synthèse de spécialités pharmaceutiques, ou de réactions de polymérisation catalysées par des métallocènes ancrés sont connues [6]. Cela est dû à un problème paradoxal : d'un côté, il faut éviter le phénomène de lixiviation en maintenant des liaisons fortes entre le site catalytique et le support tout en assurant de l'autre une activité et une sélectivité nécessaire aux applications industrielles, ce qui ne se conçoit que si les liaisons métal – ligand ne sont pas trop fortes. Il y a donc à l'heure actuelle encore une large place pour la recherche de solutions.

Parmi les nombreuses méthodologies aboutissant à l'ancrage d'un complexe métallique sur un support solide, une voie originale consiste à s'inspirer des synthèses des organosilicates mésostructurées périodiques (PMOS) en utilisant un complexe métallique contenant au moins deux ligands, chacun portant des fonctions silylées. Au sein du laboratoire un tel matériau a récemment été mis au point [7]. Un mélange de deux précurseurs de silice a été utilisé : le premier, le tétraéthoxysilane, donne de la silice pure après polycondensation tandis que le deuxième est une molécule hybride constituée d'un complexe de rhodium analogue à celui de Wilkinson, dont les ligands phosphine portent des fonctions éthoxysilanes. Ce type de ligand bifonctionnel apporte en principe une solution permettant de conjuguer les avantages des catalyseurs homogènes (coordination du rhodium par les groupes phosphine) avec ceux des catalyseurs hétérogènes (par l'établissement d'un lien covalent entre le réseau inorganique et les groupes alcoxysilanes). Le matériau obtenu présente une activité catalytique intéressante en hydrogénation et a pu être utilisé dans plusieurs cycles sans perte d'activité. Le site actif constitué d'un complexe métallique est donc immobilisé au sein même du réseau inorganique tout en restant accessible aux réactifs.

Le but de l'étude présentée ici est donc d'étendre ce concept aux métaux de transition de la troisième série et en particulier au platine. Pour cela, nous utiliserons un complexe de

platine(II) dont les deux ligands phosphine portent une fonction triéthoxysilane. Plusieurs lots de matériaux seront préparés par une synthèse de type PMOS avec des quantités différentes de complexe de platine, ainsi qu'une silice mésoporeuse fonctionnalisée par greffage post-synthétique, qui constituera le matériau de référence. Tous ces solides seront ensuite caractérisés de manière exhaustive aussi bien du point de vue du support que pour le complexe immobilisé. Leur capacité à catalyser une réaction d'hydrogénation de double liaison carbone – carbone sera ensuite évaluée en présence d'un co-catalyseur.

Le manuscrit sera donc organisé en cinq chapitres. Le premier étant l'introduction, le deuxième sera une revue bibliographique où, après avoir brièvement abordé les méthodologies possibles pour hétérogénéiser un complexe métallique, nous discuterons de l'hydrogénation de doubles liaisons carbone-carbone par des complexes de platine associés à un co-catalyseur chlorure d'étain. Nous parlerons ensuite de silices mésoporeuses et de la manière de les fonctionnaliser, en particulier avec des groupes organiques, afin d'y créer des centres catalytiques. Nous mettrons ensuite l'accent sur les organosilicates mésostructurés périodiques avant de détailler les derniers développements dans ce domaine avec les matériaux hybrides organométalliques – inorganiques mésostructurés.

Le troisième chapitre sera consacré aux méthodes expérimentales utilisées au cours de l'étude. Nous aborderons d'abord les techniques de caractérisation avec un point particulier sur les analyses d'absorption de rayons X (EXAFS). Nous décrirons ensuite les protocoles de synthèse des complexes moléculaires et des matériaux hybrides. Nous terminerons alors par la description des tests catalytiques.

Le quatrième chapitre exposera les résultats et la discussion de ceux-ci. Les résultats sont organisés en plusieurs sections, la première concerne la caractérisation des matériaux PMOS et la deuxième est dédiée à celle des matériaux mésoporeux de référence. En vue de leur utilisation en catalyse d'hydrogénation, il a été envisagé de présynthétiser le système co-catalytique à même les solides. Cette étape a été pleinement caractérisée et les résultats figurent dans la troisième section. Enfin, la dernière section relate les résultats d'activité catalytique des matériaux comparés à un système analogue de catalyse homogène.

Le cinquième et dernier chapitre présentera notre conclusion générale.

Références

Références générales :

- B.C. Gates, *Catalytic Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, **1991**.
- Catalyse, in *Wikipedia* (<http://fr.wikipedia.org>)

et :

- [1] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature* **1992**, 359, 710.
- [2] F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Froba, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2006**, 45, 3216.
- [3] J. A. Osborn, F. H. Jardine, J. F. Young, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A* **1966**, 1711.
- [4] G. J. K. Acres, G. C. Bond, B. J. Cooper, J. A. Dawson, *J. Catal.* **1966**, 6, 139.
- [5] R. H. Grubbs, *Chemtech* **1977**, 7, 512.
- [6] A. A. Montagna, J. C. Floyd, *Hydrocarbon Processing* **1994**, 73, 57.
- [7] V. Dufaud, F. Beauchesne, L. Bonneviot, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2005**, 44, 3475.

CHAPITRE 2

REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

Le cahier des charges du projet de thèse peut se résumer ainsi : le procédé choisi est la réduction catalytique sous pression d'hydrogène de la double liaison carbone – carbone du styrène. Le catalyseur choisi pour cela est un complexe constitué de deux monophosphines et deux chlorures coordonnés à un atome de platine(II). Comme nous le développerons dans ce chapitre, il est nécessaire d'ajouter un co-catalyseur sous la forme de chlorure d'étain(II) pour que le complexe de platine puisse constituer un catalyseur de la réaction sus-citée. Enfin, la voie d'hétérogénéisation choisie pour le complexe est l'ancrage sur silice mésostructurée par liaisons covalentes *via* les ligands phosphines.

Ce chapitre est consacré à la revue de la bibliographie et permet de situer ce cahier des charges premièrement dans le cadre des méthodes connues pour changer la phase dans laquelle se trouve un site catalytique à base de métaux de transition. Nous aborderons donc brièvement les procédés liquides biphasiques et de systèmes colloïdaux avant de nous attarder sur les systèmes impliquant un solide pour immobiliser des complexes métalliques. Deuxièmement, le sujet sera situé par rapport aux procédés de réduction par l'hydrogène de composés insaturés, et en particulier des doubles liaisons carbone – carbone. Les procédés « classiques » de catalyse hétérogène seront évoqués avant de discuter plus précisément des systèmes d'hydrogénation homogène par des complexes de platine associés à l'étain. Troisièmement, le sujet sera situé dans le cadre des voies de synthèse des matériaux mésostructurés siliciques et leurs applications à la catalyse hétérogène. Nous commencerons par récapituler les méthodes de préparation de tels matériaux avant d'aborder leur fonctionnalisation dans le but de leur donner des propriétés catalytiques. Celle-ci peut donner des matériaux purement inorganiques mais nous discuterons surtout des méthodes d'obtention de composés organiques – siliciques. Ce concept de matériaux hybrides est en train de s'étendre à des solides mésostructurés hybrides organométalliques – siliciques et à leur application à la catalyse traditionnellement effectuée par des complexes métalliques.

Les tous derniers développements, qui font l'objet de la section finale de cette revue de la littérature, concernent les matériaux hybrides organométalliques – inorganiques dont le principe de synthèse repose sur celui des organosilicates mésoporeux périodiques.

2.1 Catalyseurs hétérogènes à base de métaux de transition

Nous connaissons les avantages multiples de la catalyse par des complexes de métaux de transition en phase homogène [1]. Nous souhaitons dans cette section situer brièvement la manière que nous utiliserons ici pour hétérogénéiser un complexe de métal de transition parmi les méthodologies qui peuvent être mises en œuvre dans ce but. Il existe en effet de nombreuses possibilités pour conjuguer les avantages de la catalyse homogène avec ceux offerts par l'utilisation d'une phase différente entre le site catalytique et les réactifs et produits.

Nous parlerons d'abord de l'utilisation de systèmes liquides biphasiques, puis nous aborderons l'utilisation de colloïdes de métaux stabilisés par des ligands avant de nous attarder sur les systèmes polyphasiques impliquant un solide. Ici nous distinguerons plusieurs voies aboutissant à l'immobilisation du site catalytique sur le solide, en terminant par celle que nous avons choisie dans cette étude : la création de liaisons covalentes entre les ligands du complexe et le solide.

2.1.1. Systèmes liquides biphasiques

Changer la phase dans laquelle se trouve le site catalytique peut impliquer de travailler avec des espèces solubles sur des supports dits « mobiles », c'est-à-dire via l'utilisation de procédés bi ou triphasiques comme des systèmes liquide – liquide ou liquide – liquide – gaz. Les réactions entre deux phases non miscibles eau – solvant organique font plus particulièrement l'objet de recherches aussi bien dans le monde académique [2] que dans l'industrie, avec par exemple quelques applications d'importance comme le procédé d'hydroformylation Ruhrchemie/Rhône-Poulenc [3, 4]. Le catalyseur se trouve ici dans la phase aqueuse tandis que les réactifs et produits se trouvent en phase organique. Le complexe métallique hydrosoluble est typiquement construit à partir de ligands à base de phosphines modifiées par des substituants hautement polaires [5, 6]. La catalyse a lieu à l'interface des deux phases et la récupération du complexe a lieu par simple séparation de

phases. L'avantage typique de cette méthodologie est que le complexe ne se dissout quasiment pas dans la phase organique [7, 8].

2.1.2 Systèmes colloïdaux

Une autre voie pour hétérogénéiser des complexes métalliques est l'utilisation d'agrégats ou de colloïdes stabilisés par des ligands. Les colloïdes sont ici utilisés de manière hautement dispersés, afin d'éviter les processus de coalescence [9]. A l'instar des agrégats, connus pour être des composés stables lorsque adéquatement protégés par des ligands, il est possible de stabiliser les colloïdes via une couche de ligands et de les utiliser ainsi comme complexes organométalliques hétérogènes [10-13].

Les limitations majeures de ce type de catalyse hétérogène tiennent au fait que les sélectivités sont en général faibles comparés aux processus homogènes [7, 8]. De plus, les agrégats en solution ont tendance à se décomposer durant la catalyse [14].

2.1.3 Systèmes bi ou polyphasiques impliquant un solide.

2.1.3.1 Immobilisation par physisorption

Il s'agit de la technique la plus élémentaire qui consiste à imprégner le solide avec le complexe, soit *via* une solution de celui-ci suivi du retrait du solvant, soit *via* la sublimation du complexe [15]. Ces méthodes présentent un inconvénient majeur : ces catalyseurs ne peuvent pas être utilisés dans des milieux (liquides) qui solubilisent même partiellement le complexe adsorbé [16]. La désactivation rapide du matériau est inévitable dans ce cas, et la technique est donc plutôt réservée à des réactions biphasiques solide – gaz.

2.1.3.2 Immobilisation par liaisons ioniques

Le lien avec la surface peut aussi être de nature électrostatique, via des liaisons ioniques [17, 18]. Les supports utilisables sont très variés, à condition de présenter des capacités

d'échange ionique : résines organiques ou inorganiques, matériaux inorganiques avec des groupes polaires, zéolites. Néanmoins, ici aussi, la désactivation par lixiviation dépend fortement du milieu dans lequel le catalyseur est destiné à fonctionner.

2.1.3.3 Immobilisation par liquide supporté

Une autre voie consiste à imprégner le solide avec une phase liquide contenant le complexe dissous et de mettre en œuvre la réaction catalytique à l'interface avec une troisième phase non miscible. Ces liquides supportés, et plus particulièrement les phases aqueuses supportées sur des matrices poreuses à grandes surfaces spécifiques, peuvent donner des résultats intéressants pour des réactions en phase liquide organique [19].

2.1.3.4 Immobilisation par capture dans une zéolite

Une solution originale consiste à capturer les complexes métalliques à l'intérieur du réseau poreux de zéolites ou de polymères, et à y synthétiser des agrégats organométalliques. Ainsi, les réactifs peuvent entrer tandis que les agrégats sont trop gros pour sortir (synthèse *ship-in-a-bottle*) [7, 8]. Dans le cas de polymères organiques, il faut veiller à ce que la porosité n'évolue pas en cours de réaction car l'agrégat serait alors susceptible de sortir. La plus grande résistance mécanique et chimique des oxydes inorganiques permet de contourner ce problème.

2.1.3.5 Immobilisation par chimisorption (chimie organométallique de surface)

Une façon de s'assurer que les espèces actives ne vont pas lixivier et provoquer la désactivation du catalyseur consiste à créer des liens plus forts avec la surface du solide. Les complexes métalliques peuvent alors être chimisorbés à la surface du support. Avec ces techniques relevant de la chimie organométallique de surface, le support joue en quelque sorte le rôle d'un ligand mono ou multidentate supramoléculaire et les autres ligands autour du métal se comportent comme des fragments moléculaires homogènes. Les supports utilisables sont des oxydes (SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , CeO_2 , ...) ou des métaux purs (Ru, Rh, Pt, ...) dont les surfaces peuvent être traitées pour en contrôler la surface spécifique, la

porosité ou l'hydrophobicité. Il est possible d'atteindre de grandes dispersions et des concentrations élevées en sites catalytiques [20-23].

2.1.3.6 Immobilisation par liaisons covalentes ligand – support.

La majorité des études portent cependant sur la fixation des complexes métalliques via la création de liens covalents entre les ligands et le support.

Les polymères organiques, et tout particulièrement les co-polymères styrène – divinylbenzène sont les supports les plus documentés. Ils peuvent être fonctionnalisés par un grand nombre de groupements permettant la coordination des métaux, tels que les phosphines [24, 25], amines [26], cyanates [27], thiols [28] ou encore cyclopentadiényles [29]. La coordination peut avoir lieu avant ou après le processus de polymérisation. Un désavantage majeur lorsque la polymérisation a lieu avant la coordination est l'inhomogénéité de la distribution des sites. Ceci est grandement amélioré lorsqu'on procède avec des ligands eux-mêmes monomères de polymérisation, mais les rendements de la réaction sont souvent faibles [30].

Les polymères inorganiques ont été globalement moins utilisés même s'ils présentent des avantages décisifs comparés aux matériaux organiques. Les oxydes sont en effet rigides et sont plus stables vis-à-vis de la température, du solvant, et du vieillissement. Bien sûr, leur structure poreuse, si elle existe, est indépendante du solvant, de la température et de la pression, ce qui offre un bien meilleur contrôle sur la diffusion des réactifs et des produits.

Des supports typiques sont la silice, les argiles, l'alumine, la magnésie, le verre et les céramiques. Les zéolites possèdent des pores qui sont bien définis mais dont la taille peut être trop petite, ce qui limite leur potentiel pour le traitement de larges molécules [18]. En termes de disponibilité, de nombre et de nature de groupes de surface, de surface spécifique, de taille et de volume de pores et de morphologie, la silice est de loin le support inorganique préféré.

L'étude présentée dans ce manuscrit se situe dans cette catégorie de méthodologies d'immobilisation de complexes de métaux de transition. Nous nous proposons en effet de créer les liaisons covalentes entre notre complexe de platine et une silice mésostructurée. Comme nous le verrons, deux voies différentes seront mises en œuvre : une première dans

laquelle le complexe sera introduit dans le milieu de synthèse en même temps que le précurseur de silice et une deuxième, où il sera question de greffer les complexes sur une silice mésoporeuse déjà préparée.

2.2 Hydrogénation

En chimie industrielle de synthèse organique, il ne fait aucun doute que l'hydrogène est l'agent réducteur le plus propre (en termes de sous-produits de réaction) et que l'hydrogénation est la plus importante méthode catalytique [1, 31]. Le champ de ce type de réaction est très large et beaucoup de groupes fonctionnels peuvent être hydrogénés avec une haute sélectivité ; de très bonnes conversions peuvent être obtenues dans des conditions relativement douces en phase liquide. De plus, ces réactions étant bien documentées [31-35], les chances sont excellentes de trouver des solutions à une question donnée et le dimensionnement à plus grande échelle ne pose en général pas de problème.

Historiquement le domaine est dominé par les catalyseurs hétérogènes [36]. Aussi allons-nous dans un premier temps revoir les systèmes hétérogènes les plus courants en les distinguant selon les chimiosélectivités attendues, en mettant l'accent sur la réaction qui nous intéresse dans notre projet : l'hydrogénation des doubles liaisons carbone – carbone.

Depuis quelques dizaines d'années des complexes métalliques solubles sont devenus des outils indispensables en synthèse fine [37, 38]. Nous citerons donc dans un deuxième temps quelques exemples de systèmes homogènes applicables à la réaction d'hydrogénation suscitée, avant d'examiner plus en détails l'utilisation des complexes phosphino-platiniques associés au chlorure d'étain(II). C'est en effet ce système que nous cherchons à hétérogénéiser dans cette étude. Après avoir donné quelques exemples, nous reviendrons sur le mécanisme proposé pour la catalyse d'hydrogénation des doubles liaisons carbone – carbone et sur les paramètres susceptibles d'influencer les performances catalytiques de ces systèmes.

2.2.1 Hydrogénation hétérogène usuelle

Les catalyseurs hétérogènes classiques d'hydrogénation (et les plus fréquemment utilisés) sont les métaux nobles comme le platine, le palladium, le rhodium, le ruthénium, le nickel et le cuivre supportés ainsi que le nickel de Raney [1]. Le métal actif se présente sous la forme de très petites particules dispersées sur un support (du charbon actif le plus

couramment ou de la silice) ou d'un matériau squelettique (Ni de Raney) et les surfaces spécifiques sont en général élevées. Pour choisir un catalyseur d'hydrogénation hétérogène, un grand nombre de paramètres entrent en jeu, et il est possible d'en isoler les plus importants :

- La nature du métal : ce sont ceux que nous venons de mentionner. Chacun a son propre profil d'activité et de sélectivité, que nous avons rassemblé dans le tableau 2.1 ci-après.
- Le type de catalyseur : habituellement les métaux nobles sont supportés ou bien utilisés en poudres fines (noir de Pd, de Pt ou PtO₂). Le nickel est sous forme squelettique ou supporté sur silice et le cuivre, supporté sur chromite.
- La teneur en métal : pour les métaux supportés, une valeur standard est de 5% en masse, mais pour le nickel sur silice, les teneurs varient de 20 à 50%.
- Le type de support : c'est le charbon actif qui est le plus répandu. Les alumines, silices ainsi que CaCO₃ et BaSO₄ peuvent être utilisés.

Le tableau 2.1 récapitule la nature des métaux et quelques paramètres réactionnels généraux à utiliser pour effectuer l'hydrogénation de groupes fonctionnels organiques catalysée par les métaux sus-cités.

Nous ne détaillerons pas ici tous les autres paramètres à prendre en compte dans les réactions d'hydrogénation, ceux-ci étant déjà bien documentées [1, 31-35]. Notons simplement que dans le cas d'un procédé industriel, le solvant le plus fréquemment employé est un alcool et que les paramètres affectant les performances du procédé sont la pression d'hydrogène, la température, la concentration en substrat, le rapport substrat sur catalyseur, l'agitation et l'éventuelle nécessité de prétraiter le catalyseur (réduction).

Tableau 2. 1 : choix du métal et du type de solvant pour l'hydrogénation catalytique hétérogène de groupements fonctionnels, d'après la référence [1].

Fonction	Réaction	Catalyseur	Solvant si spécifique
Azide	$RN_3 \rightarrow RNH_2$	Pd	Polaire
Groupes nitro-aromatiques	$ArNO_2 \rightarrow ArNH_2$	Ni, Pd, Pt	
Débenzylation	$ArCH_2X \rightarrow ArCH_3$ (X = OH, OR, OCOR, NHR, halogène)	Pd	Protique, acide ou basique
Alcènes	$R_2C=CR_2 \rightarrow R_2CH-CHR_2$	Pd, Pt, Rh	
Alcynes	$RC\equiv CR \rightarrow RCH=CHR$	Pd/Pb	Peu polaire
Cétones et aldéhydes aliphatiques	$R_2CO \rightarrow R_2CHOH$	Ni, Ru, Pt, Rh	Polaire ^a
Cétones et aldéhydes aromatiques	$ArCOR \rightarrow ArCH(OH)R$	Pd, Pt	Polaire
Nitriles	$RCN \rightarrow RCH_2NH_2$	Ni, Rh	Basique ^a
	$RCN \rightarrow (RCH_2)_2NH$	Pd, Pt	Acide
		Rh	Acide
Halogénures aromatiques	$ArX \rightarrow ArH$ (X = Cl, Br, I)	Pd	Basique
Chlorures d'acyle	$RCOCl \rightarrow RCHO$	Pd	Basique
Oximes	$R_2C=NOR \rightarrow R_2CHNH_2$	Ni	Basique ^a
		Pt, Pd	Acide
Imines	$R_2C=NR \rightarrow R_2CHNHR$	Pd, Pt	
Cycles (hétéro)aromatiques		Rh, Ru, Pt	^a
Furanes		Pd, Rh	
Pyrroles		Pt, Rh	Acide ^a

Conditions réactionnelles : 20 à 150°C ; 1 à 4 bar (ou supérieure pour ^a)

Dans le cas de l'hydrogénation d'une double liaison carbone – carbone, une meilleure sélectivité – surtout énantiosélectivité – est en général apportée par l'utilisation d'un catalyseur homogène. Cependant, certains systèmes hétérogènes peuvent convenir s'ils sont choisis avec soin.

Le tableau 2. 2 qui suit présente les profils de sélectivité attendus en fonction du métal pour l'hydrogénation d'une double liaison carbone – carbone dans des alcènes contenant d'autres groupements fonctionnels susceptibles d'être affectés. Un '+' indique que la

réaction sera sélective pour l'hydrogénation de la double liaison carbone – carbone et n'affectera pas les autres fonctions.

Tableau 2. 2 : profils attendus de sélectivités pour l'hydrogénation catalytique hétérogène des alcènes, d'après la référence [1].

Métal	Autre fonction contenue dans l'alcène				
	Ar-X ^b	C≡C	C=O	C≡N	N- ou O-benzyle
Pd	+ ^a	–	+ ^a	+	+
Pt	+	+	±	+	+
Ni	+	–	+	–	+

+ : sélectif ; ± : partiellement sélectif ; – : non sélectif

a : avec un modifiant non métallique

b : vitesse de déshalogénéation : I > Br > Cl > F

Nous venons de voir qu'un grand nombre de fonctions organiques peuvent être hydrogénées par des catalyseurs hétérogènes, la plupart du temps à base de particules de métaux de transition. Beaucoup de complexes solubles de métaux de transition sont également capables d'effectuer cette transformation chimique, souvent avec de meilleures sélectivités. Cette approche fait l'objet du paragraphe suivant.

2.2.2 Hydrogénation homogène de doubles liaisons carbone - carbone.

La majorité des fonctions organiques insaturées peuvent être réduites par hydrogénation en phase homogène et cette réaction fait l'objet de nombreuses études détaillées au vu de son utilisation très courante [36-39]. Il n'est pas possible de passer en revue l'ensemble des techniques existantes pour toutes ces fonctions, aussi avons-nous choisi de nous intéresser ici spécifiquement à l'hydrogénation des doubles liaisons carbone – carbone par les complexes de métaux de transition.

Nous avons divisé cette section en deux paragraphes. Nous parlerons d'abord des complexes actifs dans cette réaction qui ne sont pas basés sur le platine avant d'aborder plus en détails les systèmes platine – étain.

2.2.2.1 Systèmes non platiniques

2.2.2.1.1 Métaux et ligands

Un grand nombre de complexes de métaux de transition (incluant les organolanthanides et organoactinides) sont connus pour réduire les doubles liaisons carbone – carbone, qui, exception faite des triples liaisons carbone – carbone, sont les fonctions souvent les plus facilement hydrogénées [38, 39]. En particulier, les métaux du sous groupe VIII possèdent le champ d'application le plus large. Associer le métal avec les ligands appropriés permet d'activer l'hydrogène moléculaire et de stabiliser l'hydrure ainsi formé, ceci impliquant qu'ils soient donneur π (typiquement les phosphines, les cyanures, les carbonyles ou les cyclopentadiényles).

L'un des catalyseurs les plus polyvalents pour la saturation de doubles liaisons carbone – carbone est le complexe de Wilkinson $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ et son analogue de ruthénium $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ [40]. Le complexe cationique d'iridium(I) découvert par Crabtree $[\text{Ir}(\text{COD})(\text{PCy}_3)(\text{py})]\text{PF}_6$ est également très actif, quoique moins sélectif dans le cas des oléfines poly-insaturées [41]. Un autre système remarquablement actif est le complexe de Vaska *trans*- $[\text{Ir}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})\text{Cl}]$ [42] qui fonctionne notamment très bien sur les alcènes simples (éthylène, propylène, 1-butène, 1-hexène, acide fumarique).

Les réactions avec les catalyseurs de type Wilkinson se déroulent rapidement dans des conditions relativement douces. Dans la plupart des cas, une pression atmosphérique d'hydrogène est suffisante. Les noyaux aromatiques étant inertes, la réaction peut se dérouler en solvant aromatique, en prenant garde toutefois que ceux-ci peuvent se coordonner au métal et inhiber la réaction [43].

Pour convertir les composés aromatiques en cycloalcanes saturés, il faudra opter pour les systèmes de type Ziegler à des températures comprises entre 150 et 210°C et des pressions de l'ordre de 75 bar [44]. Par exemple, l'acide adipique, intermédiaire majeur dans la

fabrication du Nylon®, est produit à grande échelle par un procédé IFP de type Ziegler basé sur le triéthylaluminium et des sels de nickel et de cobalt [45].

Pour saturer régiosélectivement des oléfines poly-insaturées conjuguées, nous emploierons plutôt des complexes de type (aryl)Cr(CO)₃, puisqu'avec ces derniers, les mono-oléfines ne sont pas réduites [46]. En général, les réactions se déroulent à haute température (40-200°C) et pression (30-100 bar). Un exemple industriel est la production, à partir du 1,3-cyclooctadiène, du cyclooctène qui est un intermédiaire entrant dans la production de 1,9-décadiène dans le procédé FEAST de Shell [47].

2.2.2.1.2 Diastéréosélectivité et hydrogénation asymétrique

Des exemples d'hydrogénation diastéréosélective existent et sont basées sur la chélation du réactif sur le métal *via* des fonctions alcoolate, hydroxy, ether, carboxy ou amide adéquatement situées. Ceci permet de diriger la réaction vers l'isomère désiré [48, 49]. Les résultats contrastent souvent avantageusement avec ceux obtenus en catalyse hétérogène, même modifiée [50].

Les complexes de ruthénium et de rhodium possédant des ligands chélatants chiraux de type diphosphine peuvent aisément discerner les faces diastéreo- ou énantiotopiques des alcènes [51]. Notons toutefois un exemple de complexes à base de rhodium(I) et de phosphines monodentates (obtenues à partir de binaphthol) qui se sont révélés hautement énantiosélectifs [52]. Ceci ouvre la voie à l'hydrogénation asymétrique, hautement désirée dans le cas de produits pharmaceutiques, agrochimiques ou cosmétiques. Citons en particulier des catalyseurs à base de ruthénium(II) associés à des ligands atropoisomères (R)- et (S)-BINAP (figure 2. 1), employés à l'échelle industrielle [53]. Des énantiosélectivités aussi élevées que celles des enzymes ont pu être atteintes avec des complexes de rhodium(I) basés sur des ligands (R)-BICHEP [54], (S,S)-BDPP [55] et (S,S)-DuPHOS [56] (figure 2. 1).

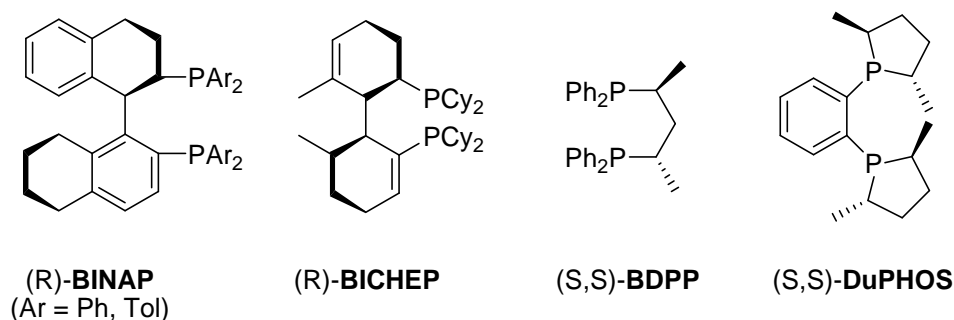


Figure 2. 1 : phosphines chélatantes pour l'hydrogénation asymétrique, d'après la référence [1].

2.2.2.2 Systèmes platine – étain

Les complexes à base de platine sont de bons catalyseurs d'hydrogénation de doubles liaisons carbone – carbone lorsqu'ils sont associés à un co-catalyseur à base d'étain, le plus utilisé et documenté étant le chlorure d'étain stanneux SnCl_2 .

Nous allons examiner dans ce paragraphe ce système en détails, en commençant par citer quelques exemples de travaux d'hydrogénation avec les systèmes platine – étain. Nous détaillerons ensuite le mécanisme réactionnel et la mise en évidence des intermédiaires. Nous discuterons ensuite les méthodes d'insertion du co-catalyseur avant de détailler son rôle dans la modification du complexe en même temps que celui du métal et des autres ligands. Enfin, nous verrons dans quelle mesure quelques autres paramètres peuvent affecter la réaction, afin de cerner au plus près les conditions de préparation du système catalytique et réactionnel.

2.2.2.2.1 Exemples de réactions

L'intérêt de l'utilisation des systèmes platine – étain pour l'hydrogénation des alcènes remonte à 1963 quand Cramer et ses collaborateurs ont découvert que des solutions d'acide chloroplatinique et de chlorure d'étain catalysaient la réduction quantitative de l'éthylène et de l'acétylène à pression atmosphérique d'hydrogène et température ambiante [57]. L'utilisation de sels de platine dans des conditions réductrices provoque cependant fréquemment la précipitation de platine métallique, aussi les études se sont-elle rapidement

dirigées vers les complexes moléculaires de platine et en particulier ceux comportant des ligands phosphine. Le premier exemple a été rapporté pour l'hydrogénation du norbornadiène par les complexes $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ et $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\text{HCl}$ associés à 2 équivalents de SnCl_2 [58]. Les auteurs ne précisent pas les conditions dans lesquelles se déroule la réduction du substrat. Le groupe de Bailar a, quant à lui, étudié cette réaction catalytique sur des oléfines poly-insaturées ou des esters d'acides gras insaturés. Enfin, Anderson *et al* ont travaillé entre autres avec le styrène. Ces contributions sont récapitulées avec les références correspondantes dans le tableau 2.3.

Ce tableau récapitulatif nous permet d'avoir un ordre d'idée sur les conditions réactionnelles que nous pourrions utiliser dans notre étude. Il est cependant important de noter que le but des travaux qui y figurent n'est pas toujours d'optimiser l'hydrogénation de l'alcène. Le système platine – étain permet en effet également l'isomérisation des oléfines poly-insaturées. Le groupe de Bailar s'intéresse à cette réaction en même temps que l'hydrogénation partielle des substrats utilisés (hydrocarbures et acides gras poly-insaturés) [59, 60, 62, 63]. Ils ont constaté que les doubles liaisons migrent pour former un système conjugué avant hydrogénation uniquement de la double liaison vinylique.

Les conditions d'hydrogénation présentées dans le tableau 2.3 permettent de voir que des pressions de l'ordre de 30 à 40 bar d'hydrogène et des températures comprises entre 50 et 100°C permettent d'obtenir des résultats mesurables en quelques heures. Le tableau met également en lumière quelques inconvénients. En effet, à l'exception de l'étude sur le styrène, les rapports molaires substrat / catalyseur sont très petits et ne peuvent correspondre à des rapports que l'on pourrait utiliser pour tester nos matériaux. Ceci réclamerait en effet soit une grande quantité de solide pour chaque test, soit trop peu de substrat. De plus, les différents groupes travaillent systématiquement avec un large excès de co-catalyseur. Nous verrons au paragraphe 2.2.2.2.5 que ceci n'est pas forcément nécessaire. Enfin, plusieurs systèmes de solvants ont été employés. Nous verrons au paragraphe 2.2.2.2.5 que ceci peut avoir une influence importante sur les performances catalytiques des systèmes mis en jeu.

Tableau 2. 3 : conditions réactionnelles utilisées dans l'hydrogénation catalytique homogène d'oléfines par des complexes $\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ co-catalysés par SnCl_2 .

Ref.	Substrat	Pression bar	Tempé- rature °C	Durée heures	Solvant	Rapport substrat/Pt	rapport Sn/Pt	Activités - sélectivités
[59]	Dioléfines légères	34 à 40	90	8	MeOH- Benzène 2 : 3	20 à 40	10	monoènes 30 à 90%. Peu de saturation totale
[59]	Dioléfines légères	34 à 40	90	6 à 10	CH_2Cl_2	20 à 75	10	monoènes 10 à 100%. Peu de saturation totale
[59]	3-éthylidène- cyclohexène	34	90	5	acétone ou pyridine	-	10	monoène 0 à 80%
[60]	Monooléfines linéaires	34	90	3	MeOH- Benzène 2 : 3	180	10	isomérisations surtout hydrogénation < 15%
[60]	Butènes	34	90	3	CH_2Cl_2	40	10	isomérisations
[60]	Esters d'acides gras bis-insaturés	34	90	3	MeOH- Benzène 2 : 3	10	10	isomérisations surtout monoènes < 10%
[60]	Esters d'acides gras bis-insaturés	40	90	5	MeOH- Benzène 2 : 3	5 à 10	3,5 à 5	monoènes 4%
[61]	Esters d'acides gras tri-insaturés	34	100	1 à 5	MeOH- Benzène 2 : 3	-	10	isomérisations surtout diènes + monoènes < 30% après 4 h ^a
[62]	Styrène	41	60	2	acétone	10000	10	Turnover freq. de 800 h ⁻¹

a : le catalyseur est ici $\text{PtHCl}(\text{PPh}_3)_2$

2.2.2.2.2 Mécanisme réactionnel

Le cycle catalytique communément admis pour cette réaction est reproduit dans figure 2.2 [59, 60, 62-65].

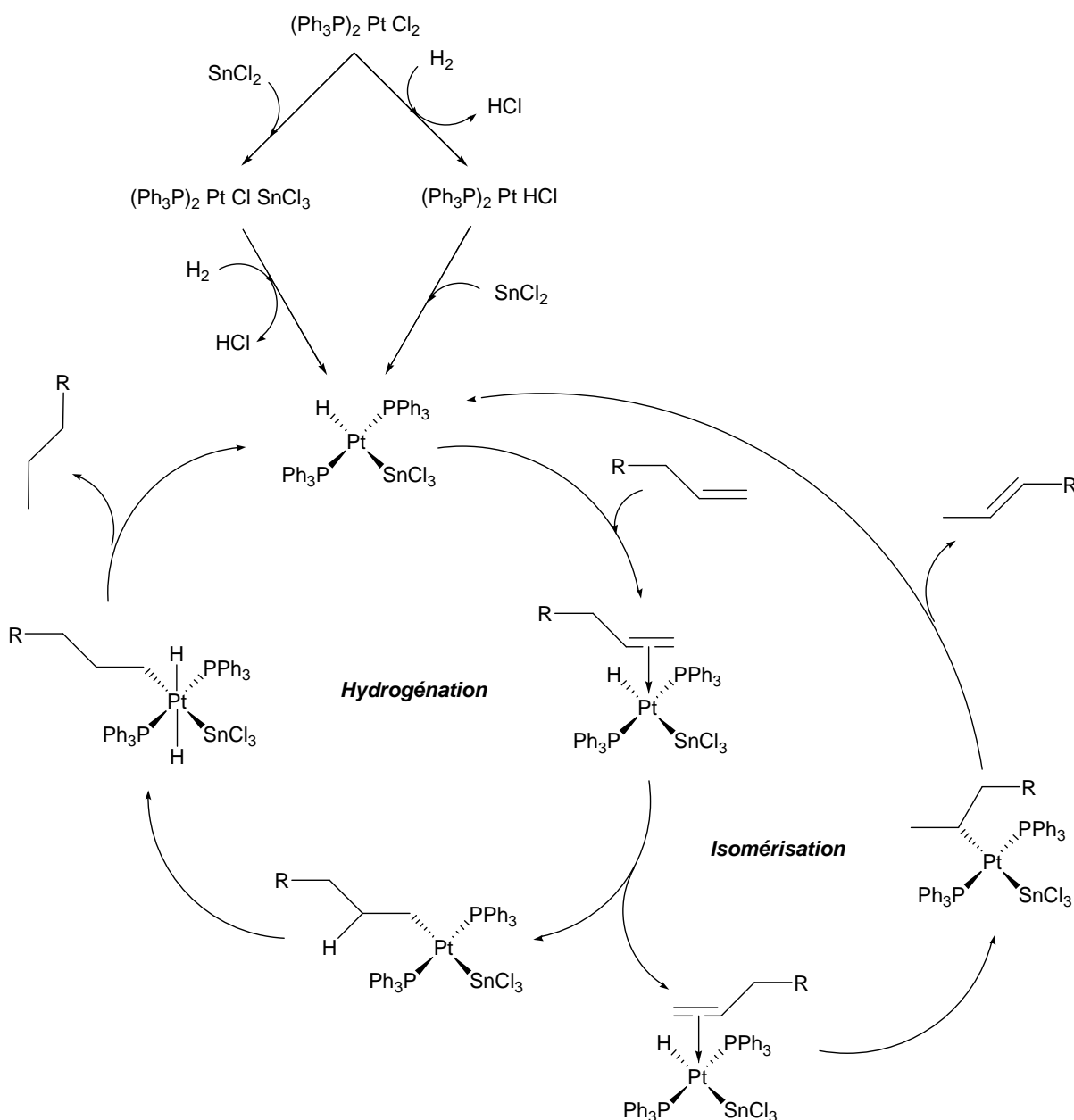


Figure 2. 2 : cycle catalytique établi pour l'hydrogénation homogène de doubles liaisons carbone – carbone catalysée par les systèmes platine – étain. Le mécanisme d'isomérisation est également montré, d'après les références [59, 60, 62-65].

Nous voyons que le catalyseur vrai de la réaction n'est pas obtenu par simple mélange du catalyseur et du co-catalyseur. L'espèce réellement active serait très vraisemblablement un complexe bis('phosphine')-hydruro-trichlorostannato-platine(II) de formule

$\text{Pt(H)(SnCl}_3\text{)(PPh}_3\text{)}_2$. Il peut être obtenu de deux manières : soit par insertion de SnCl_2 dans une liaison Pt-Cl du complexe $\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ suivie, sous pression d'hydrogène, par un échange chlorure – hydruure. Soit d'abord par cet échange suivi de l'insertion de dichlorure d'étain. Comme nous le verrons dans le paragraphe suivant, les deux espèces intermédiaires ont été isolées et caractérisées et sont actives pour l'hydrogénation d'oléfines.

Un alcène, ici un monoène avec une double liaison en position 1, se coordonne ensuite au métal. L'alcène s'insère ensuite dans la liaison métal – hydruure avec formation d'un complexe de platine σ -alkyl. Cette étape est suivie d'une addition oxydante de dihydrogène avec passage par un intermédiaire de platine(IV), suivie de la libération du produit hydrogéné et de la régénération de l'espèce active par élimination réductrice.

Cette espèce active est également capable dans certains cas de catalyser l'isomérisation de l'alcène coordonné. Celui-ci subit une rotation avant de s'insérer dans la liaison métal-hydruure. L'élimination d'un hydruure en position β donne alors l'oléfine interne. La migration de doubles liaisons dans une molécule polyinsaturée se ferait de la même façon par une succession de réactions d'insertion d'oléfine et de β -H élimination [59, 60, 63, 65].

2.2.2.2.3 Intermédiaires réactionnels

Afin de démontrer la vraisemblance du cycle catalytique présenté ci-dessus, plusieurs travaux ont eu pour objet de synthétiser les espèces intermédiaires supposées, de les caractériser et de montrer que ces complexes participent au cycle.

Des études ont montré qu'il est possible d'effectuer la monoinsertion d'étain dans une liaison Pt-Cl simplement en mélangeant les solutions des deux réactifs, le complexe de platine solubilisé dans un solvant halogéné et le sel d'étain dans l'acétone [66, 67]. Il s'agit d'une réaction rapide et quantitative. Il est possible de travailler avec un léger excès (1 à 10) de dichlorure d'étain, dans ce cas un simple lavage avec un solvant adéquat (généralement l'acétone) du complexe précipité permet d'éliminer l'excès. Le mécanisme d'insertion proposé par Holt *et al* et corroboré par une étude *ab initio* passe par une coordination de l'étain II, acide de Lewis, à l'un des chlorures du complexe, suivi d'un réarrangement de l'entité Pt-Cl-SnCl_2 en Pt-SnCl_3 via un intermédiaire à trois centres formé d'une liaison Pt-Sn et d'un pont Pt-Cl-Sn [68]. La figure 2. 3 illustre ce schéma.

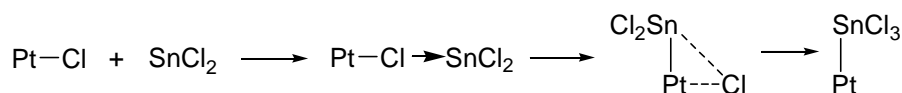
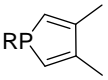


Figure 2. 3 : mécanisme d'insertion de SnCl_2 dans une liaison Pt-Cl .

La configuration *cis* ou *trans* du complexe $\text{Pt}(\text{Cl})(\text{SnCl}_3)(\text{PR}_3)_2$ est l'objet de résultats contradictoires. En effet, sur la base d'analyses RMN du phosphore, du platine et de l'étain, certains travaux concluent à la présence de l'isomère *cis* à partir de *cis*- $[\text{PtCl}_2(\text{PR}_3)_2]$, et obtiennent respectivement le produit *trans* à partir du complexe *trans*, R étant un groupement aryl [66, 67, 69]. D'autres travaux, à partir de données RMN (noyau non précisé) [68] ou par calcul *ab-initio* [70], concluent que, quelque soit la configuration du réactif, le complexe d'insertion s'isomériser rapidement et quantitativement vers l'isomère *trans*.

Notons enfin que l'obtention d'un complexe d'insertion est très dépendante du solvant dans lequel procède la réaction. Lorsque celle-ci est effectuée dans un solvant halogéné, la simple monoinsertion est observée, tandis que dans un solvant capable de solvater des espèces ioniques (acétone, alcools, ...), un réarrangement complexe de ligands fait suite à l'insertion, donnant des espèces ioniques et excluant parfois le groupe SnCl_3^- de la sphère de coordination du platine [71]. La possibilité d'insérer deux équivalents d'étain par platine a été rapportée récemment grâce à l'utilisation de liquides ioniques [72], dont SnCl_3^- peut être l'un des ions [73]. Des complexes doublement insérés ont également été observés en

utilisant des ligands phosphole  [74] ou triphosphite $\text{P}(\text{OR})_3$ [75].

La synthèse des complexes *cis* et *trans*- $[\text{PtHCl}(\text{PPh}_3)_2]$ n'est pas aussi délicate que la réaction que nous venons de voir. Ils sont facilement obtenus à partir des complexes dichlorés en présence d'un excès d'hydrazine [59, 63, 76]. L'insertion de SnCl_2 dans la liaison Pt-Cl restante a lieu ensuite pour conduire à $\text{PtH}(\text{SnCl}_3)(\text{PPh}_3)_2$ [59, 63, 76]. Dans tous les cas, la configuration du complexe obtenu est *trans*, tel que représenté dans le cycle catalytique (figure 2. 2).

Les deux complexes $\text{Pt}(\text{Cl})(\text{SnCl}_3)(\text{PPh}_3)_2$ et $\text{PtH}(\text{SnCl}_3)(\text{PPh}_3)_2$ catalysent l'hydrogénation des alcènes sans ajout de chlorure d'étain, ce qui suggère qu'ils sont des espèces actives vraisemblables du cycle catalytique.

L'isolation du complexe avec un alcène coordonné au centre métallique, première étape dans le cycle catalytique, a également été rapportée. Tayim et Bailar ont caractérisé par RMN ^1H l'espèce formée avec le 1,5-cyclooctadiène [65], tandis que Permin et Petrosyan ont travaillé avec l'éthylène, le propène et le méthylpropène en synthétisant les complexes *in situ* et en les caractérisant par RMN à -90°C [77]. Ces derniers décrivent également le réarrangement π - σ de ces complexes, conduisant à l'espèce métal – alkyl, 2 $^\circ$ étape du cycle catalytique. Les complexes de coordination de l'alcène ont une géométrie pyramide à base carrée, de coordination 5. Ils ne sont pas particulièrement stables du fait de la haute énergie de la dernière orbitale d, et ont donc tendance à retourner à une géométrie plan-carré [65].

L'isomérisation possible de l'alcène coordonné qui s'en suit a été étudiée par le groupe de Bailar, *via* l'utilisation d'oléfines polyinsaturées, conjuguées ou non, comme nous l'avons mentionné dans le paragraphe 2.2.2.2.1 [59, 60, 63, 65]. Nous ne développerons pas ces aspects car comme nous le verrons dans les chapitres 3 et 4, nous avons choisi le styrène qui ne peut pas subir d'isomérisation de sa double liaison carbone – carbone.

A notre connaissance, aucun document ne relate l'isolement du complexe de platine IV issu de l'addition oxydante du dihydrogène sur le complexe.

2.2.2.2.4 Construction du complexe catalytique vrai

Dans cette section, nous nous proposons d'expliciter les rôles respectifs du platine, des ligands phosphine et surtout du co-catalyseur SnCl_2 .

Dans le cycle catalytique, le métal doit être capable de coordonner les réactifs et de décoordonner les produits. L'activité de certains métaux de transition et de leurs complexes est attribuée à la disponibilité d'orbitales d vacantes. L'activité est améliorée lorsque seule une orbitale est vacante, du fait de la forte tendance à aller vers une stabilisation par remplissage de la sous-couche [78]. C'est pour cette raison que les métaux en d^8 comme le platine(II) sont généralement plus actifs que ceux en d^6 ou d^7 [59].

Il faut aussi que cette orbitale ait une énergie suffisamment basse pour être occupée par des électrons venant de nouveaux ligands (oléfines et dihydrogène). Le rôle des ligands initiaux consiste donc entre autres à abaisser cette énergie.

Ceci est partiellement effectué par la coordination de ligands phosphine. Ces derniers aident surtout à stabiliser l'état d'oxydation d⁸ du platine(II) et permettent d'éviter qu'il y ait réduction et formation de platine métallique lors du remplissage de la dernière sous-couche d [59].

L'abaissement de l'énergie de l'orbitale vacante sur le métal est donc majoritairement dû à la présence du ligand SnCl_3^- . Ce ligand est une base de Lewis qui est un excellent accepteur π et un faible donneur σ [68, 79]. Il se coordonne donc avec les acides faibles de Lewis comme les métaux de transition, et en particulier avec le platine duquel il accepte les électrons des orbitales 5d pleines dans ses orbitales 5d vides puisqu'elles sont de taille et d'énergie semblables [65]. Ce faisant, la densité électronique sur le métal diminue, ce qui permet l'attaque par des nucléophiles comme les doubles liaisons carbone – carbone des oléfines et surtout les hydrures, dont la liaison au métal est d'autant plus stabilisée que les autres ligands sont accepteurs π [59, 63].

SnCl_3^- est connu également pour être un ligand à fort effet trans [61, 71]. Ceci rend l'atome d'hydrogène en face de lui plus labile permettant au réarrangement π – σ avec l'alcène coordonné de se faire plus facilement.

2.2.2.2.5 Autres paramètres influençant les performances catalytiques

Dans le tableau 2.3 nous avons fait figurer des conditions réactionnelles optimisées issues d'études de différents paramètres tels que pression, température, rapports molaires réactif / platine et étain / platine. Nous ne détaillerons pas ici les études d'influence de la pression d'hydrogène ni de la température sur l'hydrogénation de doubles liaisons carbone – carbone, puisque ceci fait l'objet d'une étude particulière réalisée dans le cadre de notre travail.

L'influence de la quantité de co-catalyseur SnCl_2 sur l'activité d'hydrogénation a été examinée, et plusieurs travaux montrent que la catalyse fonctionne à partir de 1 équivalent d'étain par platine, mais que 10 équivalents donnent des activités optimales [59, 62, 65].

L'existence possible d'un équilibre d'insertion – désinsertion de SnCl_2 dans la liaison Pt–Cl au cours de la catalyse est invoquée pour expliquer la nécessité d'utiliser un tel excès [63, 65].

Le chlorure d'étain est disponible sous forme anhydre ou dihydraté. L'influence des deux molécules d'eau sur l'activité catalytique a été investiguée et il en ressort que la présence ou non d'eau n'a pas d'importance [59]. Aussi les auteurs de cette étude choisissent-ils pour des questions pratiques de faire usage de la forme dihydrate.

Nous avons également évoqué le fait que le solvant dans lequel se déroule la synthèse du complexe d'insertion a une influence sur le produit final. Il en va de même pour la réaction d'hydrogénation. Dans le tableau 2.3, nous voyons que quatre systèmes de solvants qui diffèrent par leur capacité à se coordonner au métal ont été utilisés. Il en ressort que celui qui se coordonne le moins (le solvant chloré CH_2Cl_2) permet d'atteindre des résultats optimaux pour les oléfines poly-insaturées [59, 60]. Ceci a également été observé pour d'autres substrats [63]. Rappelons que ce type de solvant est aussi celui qui permet la simple mono-insertion de SnCl_2 [71].

Il a également été observé que les alcènes peuvent être hydrogénés en l'absence d'une atmosphère d'hydrogène gazeux au-dessus de la solution [59, 62, 63, 65]. Les hydrures nécessaires proviennent alors du solvant, à condition que celui-ci puisse en fournir, ce qui est le cas des alcools (par exemple le méthanol qui est utilisé classiquement).

La nécessité de pré-synthétiser le vrai catalyseur d'hydrogénation $\text{Pt}(\text{H})(\text{SnCl}_3)(\text{PPh}_3)_2$ est une question que Bailar et ses collaborateurs se sont posée [63, 76]. Ils ont constaté que ceci n'était pas nécessaire, le complexe actif étant généré *in-situ* par mise en solution de $\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ avec SnCl_2 , puis en plaçant l'ensemble sous pression d'hydrogène.

Enfin, notons que l'influence des halogènes utilisés dans les systèmes catalytiques a aussi été évaluée [63, 68]. Ceci a essentiellement porté sur la différence entre les systèmes $\text{PtBr}_2(\text{PPh}_3)_2 + \text{SnBr}_2$ et $\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2 + \text{SnCl}_2$. Il n'en résulte qu'une différence sur l'activité d'isomérisation des oléfines poly-insaturées et il n'est donc pas certain que cela ait une influence prépondérante sur l'hydrogénation. Toutes les études présentées dans ce manuscrit ont été menées en utilisant des dérivés chlorés.

2.3 Matériaux mésostructurés

L'étude présentée dans ce manuscrit concerne la synthèse et la caractérisation de matériaux hybrides mésoporeux. Il nous paraît donc nécessaire de situer ce travail par rapport à la vaste recherche actuelle sur les solides mésostructurés.

Nous allons donc commencer par rappeler le concept de synthèse de ce type de matériau et la manière dont les protocoles initiaux ont été étendus. Puis nous verrons en détail comment fonctionnaliser les matériaux constitués de silice, afin de leur conférer des propriétés catalytiques. Nous distinguerons la fonctionnalisation purement inorganique de celle apportant une composante organique. Parmi les matériaux organo-siliciques, nous mettrons l'accent sur ceux qui font appel à des liens covalents entre les composantes organiques/organométalliques et inorganiques.

2.3.1 Synthèses et structures

2.3.1.1 Mécanismes et interactions

Le développement de matériaux poreux à grande surface spécifique est un domaine de recherche très actif en regard des applications potentielles de ceux-ci. En 1992, la firme Mobil Oil Company a publié l'invention d'une nouvelle classe de silices périodiques mésostructurées dénommée M41S. Ces matériaux surpassent les tamis moléculaires zéolitiques, qui sont retraits à une taille de pores maximum de 1,5 nm environ. A l'instar de ces derniers, la classe de matériaux M41S possède de grandes surfaces spécifiques, un système poreux ordonné et une distribution de taille de pores bien définie. Contrairement aux zéolites cristallines, les M41S possèdent des tailles de pores comprises entre 2 et 4 nm et des murs poreux amorphes. Les représentants les plus connus de cette famille sont les solides siliciques MCM-41, dont l'arrangement des pores est hexagonal 2D ($p6mm$), MCM-48, d'arrangement 3D cubique ($la\bar{3}d$) et MCM-50, de structure lamellaire ($p2$) [80-82]. La schématiser figure 2. 4 ces trois structures.

La vraie nouveauté méthodologique est venue de l'utilisation d'agrégats supramoléculaires de tensioactifs ioniques (des halogénures d'alkyltriméthylammonium à longue chaîne) comme agents directeurs de structure (gabarits). Ces derniers, sous la forme d'une phase de type cristal liquide, permettent l'assemblage d'un composite mésostructuré pendant la condensation de précurseurs de silice en milieu basique. Les matériaux mésoporeux sont obtenus après retrait du gabarit par calcination ou par extraction.

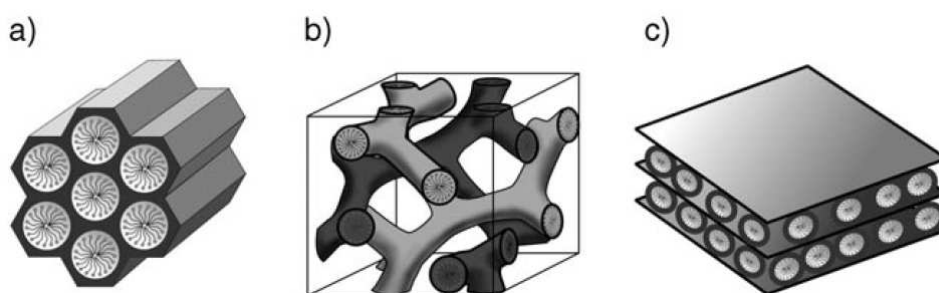


Figure 2. 4 : famille de matériaux M41S : a : MCM-41 ; b : MCM-48 ; c : MCM-50, d'après la référence [83].

Le processus de formation de ces matériaux composites a été étudié en profondeur et il en résulte que deux mécanismes peuvent exister : d'un côté, nous sommes en présence d'une phase cristal liquide dans les conditions réactionnelles (température, pH et haute concentration en tensioactif), qui peut alors agir comme gabarit même en dehors de la présence de précurseurs siliciques [84]. Ce mécanisme porte le nom de TLCT pour *true liquid-crystal templating*. De l'autre côté, cette phase peut se former à des concentrations plus basses en tensioactif, lorsqu'il y a autoassociation entre celui-ci et les précurseurs siliciques déjà ajoutés au milieu [85-87]. Là, des phases cristal liquide hexagonales, cubiques ou lamellaires sont capables de se développer (figure 2. 5). La frontière entre les deux mécanismes n'est pas clairement définie car la mésophase de tensioactifs purs peut se former et se détruire continûment au cours de la synthèse [88].

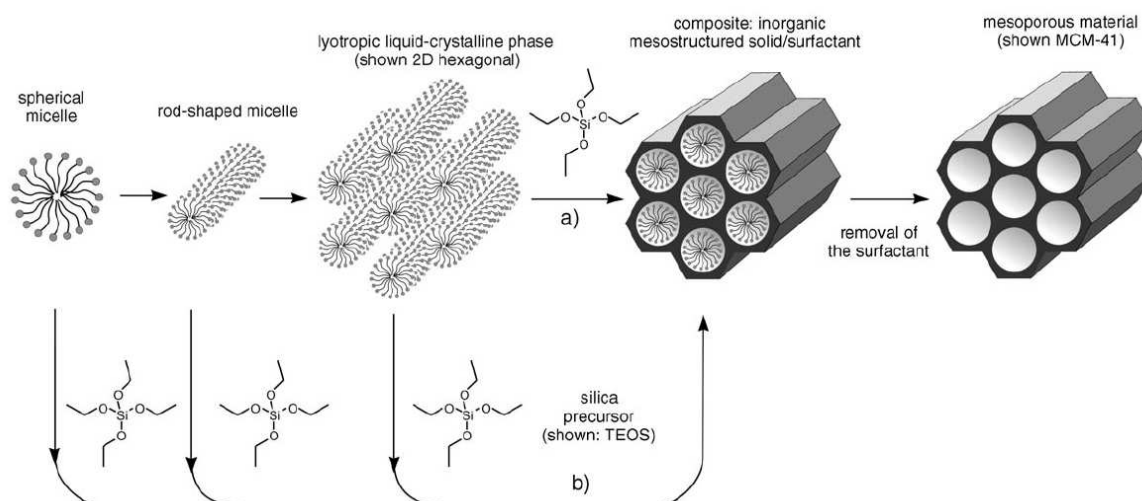


Figure 2. 5 : formation de matériaux mésoporeux par structuration supramoléculaire. a : mécanisme de type cristal liquide ; b : mécanisme par autoassemblage, d'après la référence [83].

La condition fondamentale de construction de ces matériaux est l'existence d'une interaction entre le gabarit et le précurseur silicique de manière à inclure l'agent structurant sans qu'il y ait de séparation de phases. La figure 2.6 illustre les différentes interactions qui peuvent exister entre les composants inorganiques et les têtes des tensioactifs.

Le groupe de Stucky a proposé le classement suivant [86, 87, 89-91] : lorsque la réaction se déroule en milieu basique, où les précurseurs de silice sont anioniques et que l'agent structurant est un cation ammonium quaternaire, l'interaction se modélise en S^+I^- (S désigne l'agent structurant et I le polymère inorganique). Lorsqu'elle se déroule en milieu acide, c'est-à-dire en dessous du point isoélectrique des silanols $Si-OH$, soit $pH \approx 2$, ceux-ci sont chargés positivement. Il est donc nécessaire d'utiliser un anion médiateur X^- (typiquement un halogénure), l'interaction se définit donc en $S^+X^-I^+$. Quand les tensioactifs employés sont chargés négativement (phosphates d'alkyle par exemple), il est possible de travailler en milieu basique, mais un contre-ion M^+ doit intervenir pour assurer l'interaction (voie $S^-M^+I^+$). En milieu acide par contre, aucun ion médiateur n'est nécessaire (voie S^+I^-).

Nous venons de décrire des interactions de type électrostatiques. Cependant, il est aussi possible de créer des interactions via des liaisons hydrogène. C'est le cas lorsque des tensioactifs non ioniques sont utilisés (S^0 : amine à longue chaîne ou N^0 : polyéthylène

glycol) et que les précurseurs sont non chargés (voie S^0I^0 et N^0I^0) ou que des paires d'ions sont présentes (voie $S^0(XI)^0$).

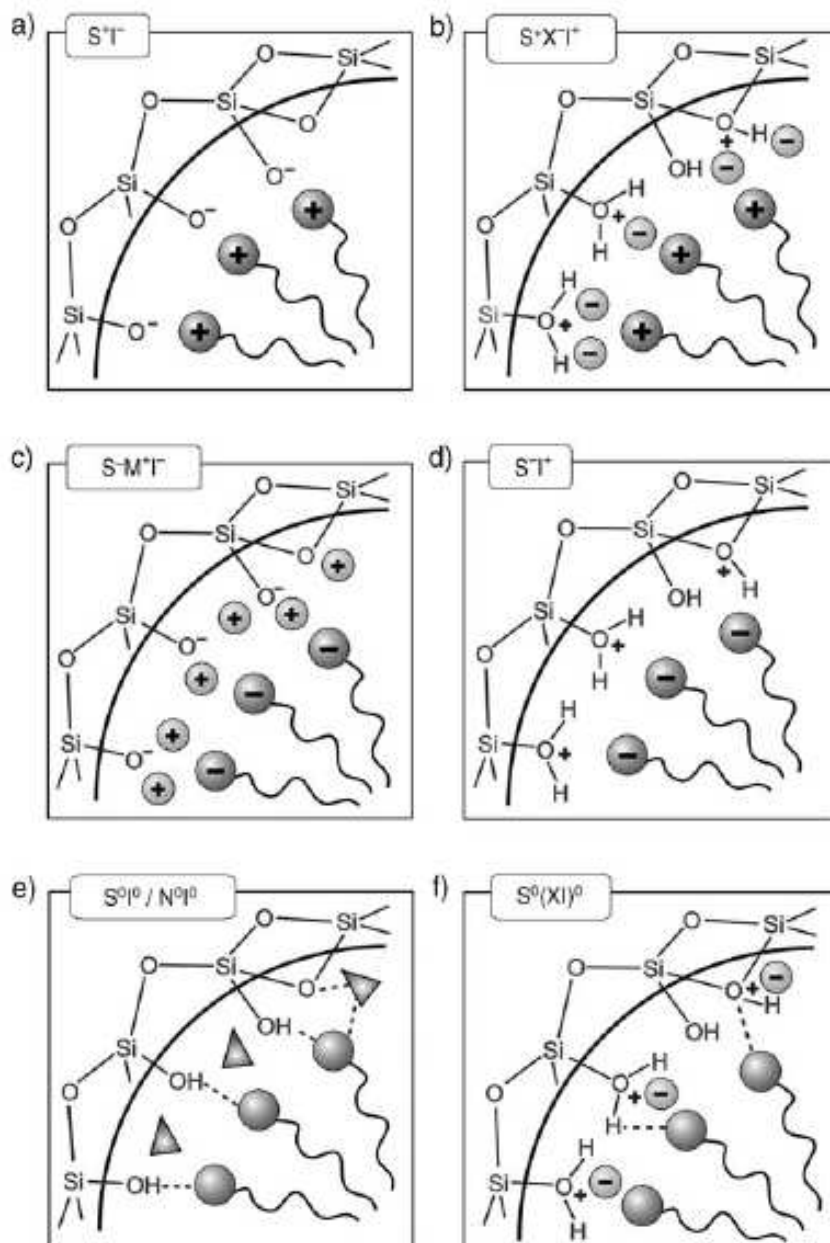


Figure 2. 6 : interactions existant entre les espèces inorganiques et les têtes de tensioactifs structurant, selon les conditions de synthèses : acide, basique ou neutre. Interactions électrostatiques : S^+I^- , $S^+X^-I^+$, $S^-M^+I^-$, S^-I^+ ; ou par liaison hydrogène : S^0I^0/N^0I^0 , $S^0(XI)^0$. (S : gabarit structurant ; I : espèces inorganiques), d'après la référence [83].

La grande versatilité des méthodes de synthèse basées sur les interactions que nous venons de décrire a permis de conduire à la formation de nouvelles familles de structures, dont nous allons citer quelques exemples dans le paragraphe qui suit.

2.3.1.2 Matériaux

La découverte des matériaux de la famille M41S a donc constitué le point de lancement de nombreuses études sur la synthèse de matériaux mésostructurés étendant ainsi le concept de gabarit supramoléculaire. Un grand nombre de facteurs peuvent influencer sur la structure du matériau finalement obtenu. Une série de revues couvre l'ensemble des méthodes de synthèse de matériaux mésoporeux, qu'ils soient purement siliciques ou à base d'autres oxydes métalliques, avec leurs applications [92-99].

Par exemple, Tanev *et al* ont développé deux classes de matériaux basés sur des interactions non ioniques (interaction S^0T^0). Ils ont utilisés des tensioactifs neutres tels que des amines primaires pour préparer la classe des silices HMS (Hexagonal Mesoporous Silica) [100] et des polyéthylènes glycol pour obtenir la classe MSU (Michigan State University) [101]. Le système poreux de ces derniers se caractérise par un arrangement d'apparence de trous de vers plutôt que par un ordre à longue distance hexagonal comme c'est le cas pour le matériau MCM-41 [102, 103]. Les surfaces spécifiques et les volumes poreux des familles HMS et MSU sont comparables aux MCM-41 ou MCM-48, mais leur distribution de taille de pores est plus large.

Puisque ici l'interaction entre le réseau inorganique et les tensioactifs structurants est basée sur des liaisons hydrogène, l'extraction de ces derniers est aisée, ce qui offre des avantages du point de vue écologique et économique. En effet, 90% des molécules peuvent être récupérées par simple lavage à l'éthanol [100] ou à l'eau acidifiée [104].

L'utilisation de polymères à base de glycols a été particulièrement étudié par Stucky et ses collaborateurs, et plus particulièrement les co-polymères à trois blocs constitués d'un assemblage d'unités de polyéthylène glycol – polypropylène glycol – polyéthylène glycol tels que les Pluronics® commerciaux. Ces tensioactifs sont en effet capables de former des structures de type cristal liquide, et ils sont utilisés pour produire des matériaux mésoporeux à larges pores en milieu fortement acide [105-108]. Les unités éthylène glycol interagissent avec la silice cationique pour former l'assemblage mésostructuré (interaction

$S^0(XI)^0$), bien que le détail du mécanisme ne soit pas aussi clair que pour les matériaux MCM-41 [88].

L'exemple le plus connu est celui du matériau SBA-15 (Santa BARbara numéro 15), dont l'arrangement des pores est 2D hexagonal ($p6mm$) et qui possède des murs poreux épais (entre 3 et 7 nm) et des tailles de pores ajustables de 4 à 15 nm environ. Une telle épaisseur de mur favorise une grande stabilité thermique et hydrothermale. La taille des pores dépend des conditions de synthèse, et elle est facilement contrôlée par la durée de vieillissement du gel de synthèse [106, 109].

Le groupe de Che et Tatsumi a mis au point récemment une nouvelle voie de synthèse de silices mésoporeuses utilisant des tensioactifs anioniques (interaction S^-T^+) et les ont baptisés AMS-n (Anionic surfactant templated Mesoporous Silica) [110, 111]. Ici l'agent structurant (acide carboxylique organique) chargé négativement interagit avec la tête cationique des molécules de 3-aminopropyl-triméthoxysilane présentes dans le gel de synthèse. Ces dernières sont utilisées comme précurseurs de silice avec le tétraéthoxysilane (TEOS).

2.3.1.3 Modifications texturales

L'une des caractéristiques les plus intéressantes des matériaux mésostructurés est la multitude des possibilités de modification. Celles leur donnant des propriétés catalytiques seront détaillées dans ce chapitre en section 2.3.2, nous allons ici discuter de quelques modifications concernant les propriétés texturales.

Une utilisation pratique ou commerciale des tamis moléculaires mésoporeux leur impose de remplir des critères de stabilité de structure. Les murs poreux sont en effet amorphes et ne peuvent offrir une stabilité à priori aussi élevée que celle des structures zéolitiques.

Les stabilités thermiques, hydrothermales et mécaniques ont été scrupuleusement étudiées pour plusieurs silices mésoporeuses telles que les MCM-41, MCM-48 et HMS [112] ainsi que SBA-15 [113-115]. Il en résulte que la stabilité thermique dépend grandement de l'épaisseur des murs et du précurseur de silice utilisé dans le gel de synthèse. La stabilité hydrothermale est elle aussi influencée par l'épaisseur des murs, mais aussi par le degré de condensation de la silice. Enfin, la stabilité mécanique ne varie que peu en fonction des

conditions synthétiques. Puisque la stabilité hydrothermale est essentielle à la plupart des applications catalytiques, plusieurs approches ont été développées pour l'améliorer [88]. Les stratégies étudiées comptent entre autres l'addition de sels pendant la synthèse [116], l'utilisation pour le tensioactif d'un contre-ion organique à la place de l'halogénure [117-119], la modification de la surface par silylation pour en augmenter l'hydrophobicité [120], ou bien la modification par ajout de composés inorganiques qui ont pour effet de stabiliser chimiquement la surface [121]. La plus utilisée est la passivation de la surface par silylation des silanols dont le nombre, lié au degré de condensation, a une influence directe sur la stabilité structurale [114, 115].

Les propriétés hydrophobes ou hydrophiles des surfaces catalytiques sont également des paramètres structuraux importants dans le design de catalyseurs solides, en particulier pour les matériaux mésoporeux. Il y a plusieurs exemples illustrant la nécessité de finement contrôler la polarité de la surface, le plus spectaculaire d'entre eux étant celui de l'époxydation d'alcènes catalysée par des matériaux contenant du titane. Ici, les titanosilicates mésostructurés silylés sont hydrophobes et lorsqu'un peroxyde organique est utilisé comme oxydant, l'activité constatée est beaucoup plus élevée [122-124].

Enfin, la large taille des pores des matériaux mésoporeux permet évidemment une diffusion facile de substrats encombrants qui ne rentreraient pas dans les canaux des zéolites. Néanmoins nous pouvons nous attendre à ce que la taille et la morphologie des particules catalytiques ait un effet sur le transfert de masse des molécules. Parmi d'autres, Wong *et al* [125] a étudié l'effet de la morphologie des matériaux MCM-41 sur les performances catalytiques, en faisant varier les conditions de synthèse de manière à obtenir des MCM-41 particulières ou tubulaires supportant des particules de métaux de transition [126, 127]. D'autres travaux ont permis d'obtenir des films, des fibres, des sphères ou des monolithes [88]. Dans tous les cas, il semblerait que les différences d'activité catalytique observées ne soient pas vraiment prononcées d'une morphologie à l'autre. La mise en forme est donc utile essentiellement lorsque des applications spécifiques sont en jeu.

2.3.2 Fonctionnalisation des silices mésostructurées

La silice en elle-même est faiblement acide et n'est que très rarement utilisable en tant que telle pour la création de catalyseurs. Il est donc nécessaire d'ajouter des fonctions

catalytiques et cela peut se faire selon deux concepts différents. Soit *via* le recouvrement de la surface interne des pores par les fonctions, soit par leur incorporation à même les murs de silice.

La première méthodologie fait usage des silanols présents à la surface de la silice, puisqu'ils constituent les sites d'ancrage des futurs sites actifs ou des agents de couplage de silanes. Il est à noter que la densité de silanols à la surface des matériaux de la famille M41S est moindre que pour une silice hydroxylée classique [128]. En effet, cette dernière présente typiquement une densité de 4 à 6 Si-OH / nm², et plusieurs travaux ont estimé que la densité pour les MCM-41 et MCM-48 se situait plutôt entre 2 et 3 Si-OH / nm² [129, 130]. D'autres études montrent que pour une silice SBA-15 prétraitée à 200°C sous vide il faut même s'attendre à une valeur d'environ 1 Si-OH / nm² [131, 132]. Ces données permettent de voir que les silanols ne sont donc pas forcément distribués de manière homogène sur la surface et qu'il peut exister des zones où un greffage serait rendu difficile par une densité trop faible de silanols.

Dans cette section, nous allons donc voir comment les matériaux mésostructurés, dans leur grande majorité basés sur la silice, peuvent être fonctionnalisés pour créer des catalyseurs. Plusieurs voies sont décrites, nous allons les séparer en deux grandes catégories. La première concerne les méthodes produisant des matériaux purement inorganiques, comme l'adsorption de métaux de transition, la co-condensation avec des précurseurs de métaux, les nanoparticules supportées ainsi que les oxydes de métaux mésostructurés. Nous les passerons brièvement en revue. La deuxième concerne les méthodes produisant des matériaux inorganiques contenant des groupements organiques, elles-mêmes divisées en méthodes donnant des matériaux 'composites' et matériaux 'hybrides'. Nous distinguons en effet ces deux catégories, selon que les liens entre les parties organiques et inorganiques sont de nature strictement covalente (hybride) ou non (composite) [133]. Les interactions pour ces derniers peuvent donc être de type Van der Waals, électrostatiques, π ou encore des liaisons hydrogène. Les solides dont l'agent structurant se trouve encore à l'intérieur des pores sont un exemple typique de matériau composite.

Pour créer des catalyseurs composites, les matériaux peuvent par exemple être constitués de complexes organométalliques qui sont inclus dans les pores. Quant aux matériaux strictement hybrides, nous les distinguerons selon leur méthodologie de synthèse : par greffage post-synthétique d'un organosilane sur une silice mésoporeuse (typiquement

$R_n\text{Si}(\text{OR})_{3-n}$ avec les silanols de surface $\equiv\text{Si}-\text{OH}$), par co-condensation de différents précurseurs de silice (typiquement $R_n\text{Si}(\text{OR})_{3-n}$ avec $\text{Si}(\text{OR})_4$) ou par synthèse organosilicique, c'est-à-dire où les précurseurs sont des molécules bis-silylées de type $(\text{RO})_3\text{Si}-\text{Z}-\text{Si}(\text{OR})_3$ associées ou non avec $\text{Si}(\text{OR})_4$, qui agit alors comme agent de réticulation.

2.3.2.1 Matériaux purement inorganiques

2.3.2.1.1 Adsorption de métaux ou d'oxydes de métaux de transition.

Cette méthode consiste à immobiliser des atomes métalliques à la surface d'une silice mésoporeuse préformée, par exemple en imprégnant celle-ci avec une solution contenant un sel métallique. Il n'y a cependant que quelques exemples d'utilisation de ce type de matériau en catalyse, essentiellement en phase gazeuse, puisque la faiblesse des liaisons avec le support empêche leur usage en phase liquide. Citons l'exemple de ZrO_2 supporté sur une silice SBA-15, dont l'activité catalytique a été évaluée *via* la réaction de synthèse de l'éther méthyl-*t*-butyle par condensation et de celle de la déshydratation de l'isopropanol, et comparée à celle de la zircone massique [134]. Les résultats montrent une meilleure activité pour le catalyseur à base d'oxyde supporté.

2.3.2.1.2 Incorporation de métaux ou d'oxydes métalliques par co-condensation

Cette méthodologie, contrairement à la précédente, permet d'obtenir des hétéroatomes hautement dispersés à l'intérieur même du réseau de silice. De nombreux éléments ont été étudiés, tels que le bore, le fer, le gallium, le titane, le vanadium ou l'étain, mais l'aluminium reste le plus documenté. L'incorporation de celui-ci est particulièrement intéressante puisque la formation de sites acides de Brönsted est attendue, à l'instar de la chimie des zéolites [81]. De tels matériaux sont obtenus par synthèse directe, c'est-à-dire que le gel de synthèse contient à la fois les précurseurs de l'élément et de la silice. Dans le cas de l'aluminium, un mélange d'aluminium tétraédrique (incorporé) et octaédrique (alumine à la surface) est souvent obtenu [135, 136]. En changeant la source utilisée, il est possible de n'obtenir que des sites tétraédriques incorporés, bien qu'une étude ait montré que cette approche ne garantisse pas que l'élément ne puisse plus migrer par la suite [135].

Ces matériaux ont été testés par exemple dans la réaction catalytique de synthèse du dihydrobenzopyrane par alkylation Friedel-Crafts. Les rendements sont meilleurs comparés aux zéolites acides, aux alumines amorphes ou à l'acide sulfurique [137]. En synthèse fine, ces alumino-silicates peuvent aussi être utilisés dans la réaction de protection des fonctions carbonyle par acétalisation [138, 139].

L'incorporation du titane est également très étudiée puisque celui-ci permet de générer des sites oxydoréducteurs [140]. La plupart des protocoles utilisent l'éthoxyde ou l'isopropoxyde de titane comme source dans les gels de synthèse [140, 141]. Cela permet l'incorporation aisée malgré la différence de vitesse d'hydrolyse entre les précurseurs de titane et de silice.

Lors des réactions d'oxydation catalysées par ces matériaux, l'un des problèmes majeurs est la lixiviation du titane puisque les peroxydes utilisés comme oxydants possèdent des propriétés complexantes et solvolytiques fortes [142]. L'utilisation de peroxydes organiques permet de réduire le phénomène, surtout si les surfaces ont été préalablement rendues hydrophobes. Les titano-silicates mésoporeux étendent donc aux molécules encombrantes les propriétés des zéolites. Dans l'exemple de l'oxydation du terpinéol par le *t*-butylhydroperoxyde, le catalyseur mésoporeux a montré une meilleure activité et sélectivité que la zéolite utilisée comme témoin [143].

2.3.2.1.3 Nanoparticules de métaux de transition supportées.

La déposition de nanoparticules hautement dispersées sur des supports est une stratégie prometteuse de design de catalyseur, et les matériaux mésoporeux offrant de très grandes surfaces spécifiques sont des hôtes de choix. Le blocage de pore n'est généralement pas un problème puisque les canaux sont assez larges mais aussi assez courts. Enfin, les tailles de nanoparticules peuvent être contrôlées en les supportant sur de tels matériaux.

Plusieurs stratégies ont été mises en œuvre pour produire ces catalyseurs, par exemple par inclusion directe de précurseurs adéquats dans le gel de synthèse. Ceci a été étudié dans le cas du platine et du rhodium pour obtenir des nanoparticules de Pt sur MCM-41 [144] ou de Rh sur MSU-1 [145]. Les méthodes plus conventionnelles produisent souvent des nanoparticules avec une grande distribution de tailles [88]. Il est également possible de

fonctionnaliser les matériaux par déposition en phase vapeur d'agrégats de carbonyles de métaux de transition, tel que le cobalt $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ [146].

De nombreux travaux ont porté sur l'utilisation de tels catalyseurs. Nous pouvons citer des travaux concernant les particules de platine supportées utilisées pour l'hydrogénation des aromatiques dans le diesel [147]. Du palladium a été déposé en phase vapeur puis réduit sous hydrogène pour former les nanoparticules. Ce catalyseur possède une remarquable activité dans la réaction de couplage carbone – carbone de Heck [148, 149]. Ici une conversion de 100% en une heure est obtenue pour le couplage du 4-bromoacétophénone avec le butylacrylate dans l'air. Des particules de nickel hautement dispersées sur silice ou alumino-silice mésoporeuse sont également actives pour l'hydrogénation du benzène entre 150 et 200°C [150].

2.3.2.1.4 Matériaux mésostructurés complètement non-siliciques.

La découverte de la possibilité d'utiliser les tensioactifs micellaires pour structurer d'autres oxydes que la silice ouvre la voie à nombre d'applications potentiellement très intéressantes [97, 151-153]. Ceux-ci peuvent servir de catalyseurs ou bien de supports catalytiques ou d'hôtes pour des nanocomposites [154]. Toutefois, leur stabilité thermique est souvent plus faible que la silice. Les raisons en sont une condensation incomplète du réseau inorganique, des changements de valence et de coordination lors de la calcination, une épaisseur insuffisante des murs et des cristallisations partielles à l'intérieur de ces mêmes murs.

En dépit de ces inconvénients, ces matériaux ont suscité beaucoup d'intérêt. Par exemple, une instabilité à la calcination peut être résolue par un traitement préalable à l'acide phosphorique permettant un plus haut degré de condensation dans le cas des oxydes d'aluminium [155] ou de titane [156]. Il est également possible de faire usage de copolymères à blocs pour obtenir des murs plus épais [105, 108]. Dans ces matériaux, la synthèse se fait typiquement en faisant réagir des chlorures de métaux dans des solutions alcooliques en présence des copolymères.

Leur application en catalyse semble prometteuse, mais leur commercialisation pourrait être fortement empêchée par le prix des matières premières, autrement plus chères que la silice. Malgré cela, quelques travaux ont été menés. Par exemple, des nanoparticules métalliques

de palladium ont été déposées sur la cérine et la zircone mésoporeuse et ces catalyseurs se sont révélés actifs dans l'hydrogénation du phénol en phase vapeur [157]. Les conversions sont plus élevées comparées à d'autres oxydes non poreux. La présence de trop de défauts dans la structure cristalline du titane mésoporeux pourrait être à l'origine du faible rendement observé dans la réaction de déshydrogénation oxydante de l'isopropanol en acétone [158].

2.3.2.2 Matériaux organo-siliciques

Les espèces catalytiques moléculaires offrent fréquemment de meilleures performances catalytiques – activité et sélectivité – que les solides que nous venons de décrire, surtout en synthèse organique fine de produits pharmaceutiques ou agrochimiques. En même temps, les matériaux solides sont beaucoup plus faciles à manipuler, à récupérer et à recycler. L'immobilisation d'espèces moléculaires sur des supports solides constitue donc une classe de catalyseurs extrêmement intéressante. La silice mésoporeuse a fréquemment servi de support du fait des grandes surfaces spécifiques. L'immobilisation provoque cependant très souvent une diminution de l'activité catalytique, même si dans certains cas, au contraire, les performances ont été améliorées [159, 160]. Par exemple des complexes cationiques à base de bipyridine et de manganèse sur gel de silice ou zéolite se sont révélés plus actifs que leurs contreparties homogènes.

La méthodologie la plus couramment employée pour ancrer des complexes métalliques est de créer une interaction avec les silanols en surface. Il faut donc garder en tête le fait que la densité de ces derniers est plus faible sur les solides mésoporeux que sur d'autres silices. Pour contourner le problème, il peut être judicieux de modifier la surface afin d'ancrer plus facilement le complexe. Les différentes approches font déjà l'objet de revue détaillées [161-164].

Nous allons ici distinguer deux méthodes d'ancrage. Toutes celles qui ne mettent pas en jeu un lien strictement covalent entre le(s) complexe(s) seront dénommées matériaux composites organiques – inorganiques. Celles créant un lien covalent (greffage post-synthétique, co-condensation et matériaux organosiliciques) constituent les matériaux hybrides [83, 133].

2.3.2.2.1 Matériaux composites

Nous ne parlerons que des matériaux mésoporeux fonctionnalisés avec des complexes métalliques. Celui-ci peut simplement être adsorbé à la surface. C'est le cas par exemple du complexe de rhodium (sulfos)Rh(cod), de formule $\text{Rh}^+(\text{COD})-[(\text{PPh}_2\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2(\text{C}_6\text{H}_4)\text{SO}_3^-]$ décrit par Bianchini [165, 166]. Ce dernier est lié par le groupe SO_3^- à la surface via deux liaisons hydrogènes et une liaison ionique. Un autre exemple est celui d'un matériau Al-MCM-41 modifié par échange ionique avec le complexe $[\text{Mn}(\text{bipy})_2]\text{NO}_3$, qui est ensuite utilisé avec succès dans l'oxydation du styrène [167].

Le concept bien connu d'encapsulation d'enzymes dans des systèmes sol-gel a été étendu pour, par exemple, immobiliser la trypsine dans des structures MCM-41, MCM-48 et SBA-15 [168]. Les meilleurs résultats ont été rapportés pour des SBA-15 préalablement fonctionnalisées avec des groupements thiol (liaisons hydrogènes), ce qui a permis de minimiser grandement le relargage de l'enzyme [169].

C'est justement ce dernier phénomène qui est l'inconvénient majeur de cette méthode de simple imprégnation du solide mésoporeux avec les complexes. Il convient donc de créer des liens plus forts avec la surface.

2.3.2.2.2 Matériaux hybrides

2.3.2.2.2.1 Greffage post synthèse

Ce processus implique la réaction de groupements organosilanes de type $\text{SiR}(\text{OR}')_3$ avec les silanols à la surface des murs. Il est également possible d'utiliser des chlorosilanes $\text{R}_n\text{SiCl}_{3-n}$ ou des silazanes $\text{H}_n\text{N}(\text{SiR}_3)_{2-n}$. En principe, ce type de fonctionnalisation peut se faire avec une grande variété de groupements R (figure 2. 7). Dans les conditions réactionnelles généralement employées, cette méthode présente l'avantage de garder intact la mésostructuration du matériau de départ. Elle s'accompagne d'une diminution du volume poreux puisque les groupements R occupent une partie de l'espace. Le désavantage de cette approche réside dans la possibilité que l'organosilane réagisse préférentiellement à l'entrée des pores, ralentissant la diffusion des autres molécules vers le milieu. Ceci peut

entraîner une distribution inhomogène des fonctions et dans les cas extrêmes où la fonction est très encombrante, à un blocage des pores.

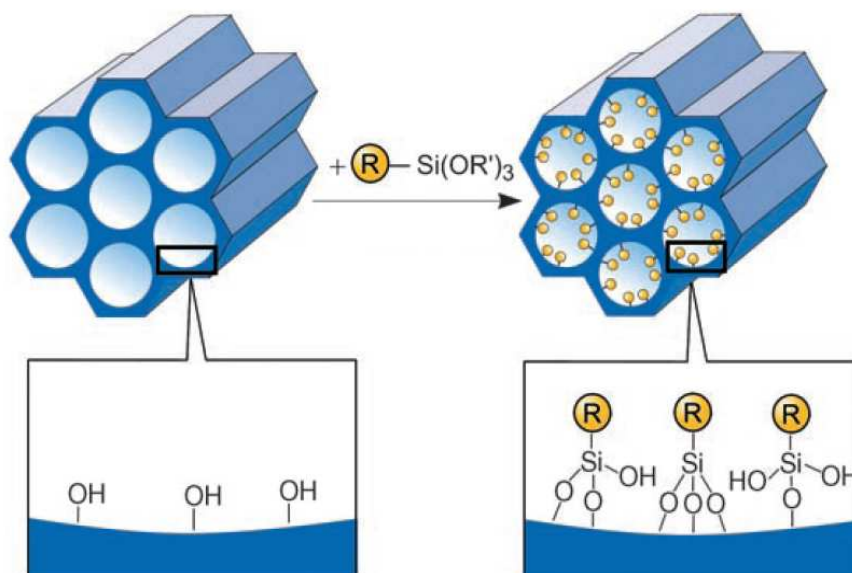


Figure 2. 7 : greffage post synthétique de fonctions organo/métallo/siliciques sur une phase mésoporeuse silicique à l'aide d'un groupement $(R'O)_3SiR$ (R et R' , fonctions organiques), d'après la référence [83].

Cette méthode est de loin la plus documentée. Il est en effet possible de greffer ainsi toutes sortes de groupements pour générer de nouveaux catalyseurs. Les revues de Tagushi *et al* [88], de DeVos *et al* [162] ou de Wight *et al* [170] en mentionnent un grand nombre. Nous n'en citerons ici que quelques uns qui nous ont paru significatifs.

Les petites molécules contenant des fonctions R simples comme une courte chaîne alkyle terminée par des groupements halogénés, thiols, acide carboxylique, amines, vinyle, nitrile, phosphines etc. sont souvent disponibles commercialement. Par exemple les fonctions thiol peuvent être oxydées en acides sulfoniques via une oxydation douce avec H_2O_2 et ainsi générer un acide de Brönsted supporté [171, 172]. A partir de molécules contenant un pont dissulfure, il est aussi possible de générer deux fonctions acides séparées par une distance spécifique après clivage du pont et oxydation des thiols [173]. Les propriétés catalytiques

du matériau ainsi obtenu montrent un effet positif coopératif entre deux acides proches dans la synthèse du bisphénol-A.

Le développement des catalyseurs basiques est également possible, notamment à partir de fonctions amines greffées. Une revue fait le tour de la question pour les études réalisées jusqu'en 2000 [174], citons également un travail plus récent portant sur l'étude de la distribution de fonctions aminopropyl sur une silice MCM-41 et son influence sur des réactions classiques de formation de liaisons carbone – carbone par condensation aldolique et addition de Michael [175].

Il est également aisé de greffer des complexes métalliques sur les surfaces. Ceci a été réalisé par exemple dans le cas d'un complexe de platine – phosphine greffé sur MCM-41 en vue d'utiliser le matériau comme catalyseur d'hydroformylation dans le CO_2 supercritique avec $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ comme co-catalyseur [176]. Pour le substrat 1-hexène, le rendement par site a été bien meilleur que le même complexe greffé sur silice amorphe. A noter aussi que ce système catalytique a favorisé la régiosélectivité vers l'heptanal linéaire.

Le greffage de molécules simples peut aussi servir à créer une première modification de la surface et alors constituer un point de départ pour l'introduction de fonctions plus élaborées. C'est le cas par exemple pour une silice MCM-41 supportant un complexe de palladium(II), synthétisé via l'addition de dichlorobis(benzonitrile)palladium(II) sur une structure préalablement traitée avec le 3-aminopropyltriméthoxysilane. Un catalyseur actif dans la réduction de nitroaromatiques et d'hydrodésalogénation du bromonaphtalène a été ainsi obtenu [177, 178]. Ce protocole par échange de ligands a aussi été employé pour greffer des complexes de ruthénium de type $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ sur des silices modifiées avec la même amine [179]. Pour l'hydrogénation de plusieurs oléfines, même encombrées, le catalyseur solide a montré de meilleures performances que son analogue homogène. Notons aussi qu'une silice mésoporeuse modifiée avec des fonctions propyl-diphénylphosphines permet de greffer simplement le complexe de rhodium $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$. Ce matériau a pu être utilisé jusqu'à 15 fois pour l'hydrogénation du cyclohexène [180].

2.3.2.2.1.2 Co-condensation ou synthèse directe

Une alternative à la méthode de greffage post-synthétique est la préparation de phases organosiliciques par co-condensation. Dans cette méthodologie, des molécules de

tétraalcoxysilane ($\text{Si}(\text{OR}')_4$ avec $\text{R}' = \text{Me}$ ou Et), précurseurs de silice pure, sont co-condensées avec des trialkoxy-organosilanes $(\text{R}'\text{O})_3\text{SiR}$ en présence d'agents structurants. Le matériau qui en résulte contient des groupements organiques ancrés de manière covalente aux murs [88]. En utilisant les agents connus pour structurer les matériaux purement siliciques (MCM ou SBA), les fonctions organiques se projettent à l'intérieur des pores. La figure 2. 8 illustre schématiquement la méthodologie de synthèse.

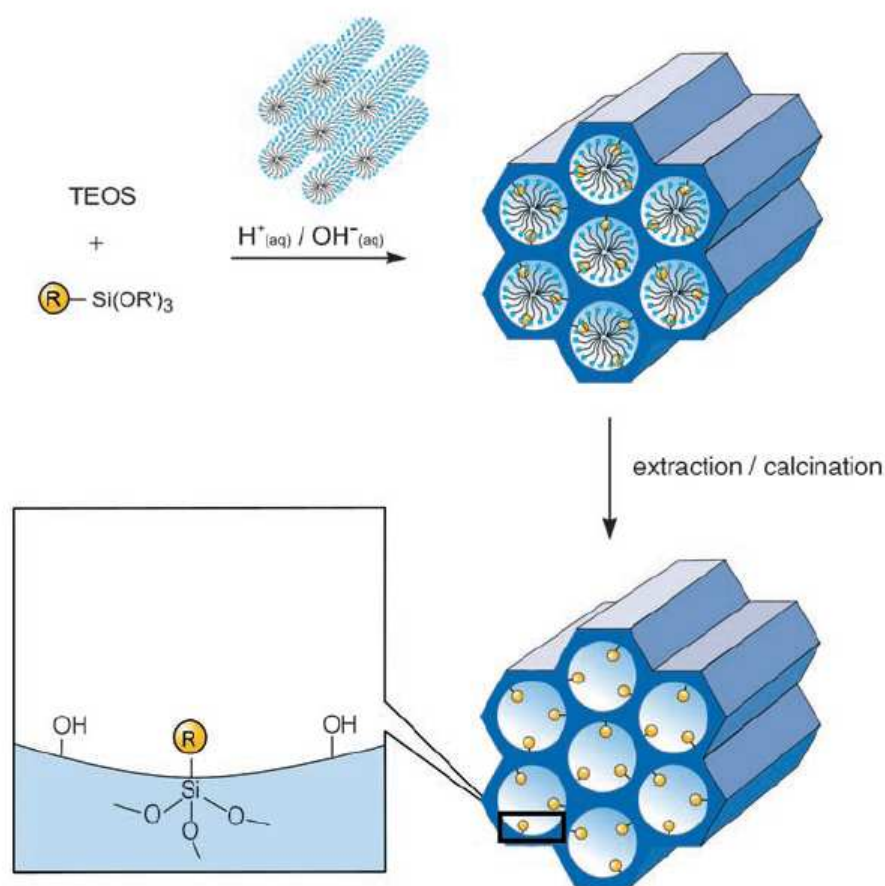


Figure 2. 8 : méthode par co-condensation (synthèse directe) de fonctionnalisation organique ou organométallique des silices mésoporeuses (R = groupe fonctionnel), d'après la référence [83].

Puisqu'ici les fonctions R sont des composantes directes du réseau silicique, le blocage des pores par des groupements encombrants devrait être un problème mineur. De plus, ceux-ci sont à priori répartis de manière plus homogène sur toute la surface interne, comparé à la

méthode de greffage post synthétique. Cependant, la synthèse directe présente quelques désavantages. La mésostructuration et plus particulièrement l'ordre à longue distance est moins bien défini lorsque l'on augmente la concentration en précurseurs organosiliciques, et peut conduire à des matériaux totalement désordonnés. De ce fait, une limite supérieure de 40% molaire environ est généralement constatée. De plus, la proportion de fonctions effectivement incorporées dans le réseau silicique est fréquemment plus faible que celle attendue lors du mélange des réactifs. Ces observations peuvent trouver une explication dans le fait qu'à haute concentration en précurseurs organosiliciques, l'homocondensation est favorisée au détriment des réactions de réticulation avec les précurseurs de silice pure. Cette homocondensation intervient à d'autant plus faible concentration que la différence de vitesse d'hydrolyse et de condensation entre précurseurs de nature différente est grande. Ceci est un problème récurrent dans ce type de synthèse et c'est la raison pour laquelle une distribution parfaitement homogène ne peut être garantie. Une concentration trop élevée a aussi un effet négatif sur les propriétés de porosité du matériau final (diamètre, volume poreux et surface spécifique plus faibles). Enfin, des précautions particulières doivent bien entendu être prises pour retirer l'agent structurant. La présence de fonctions thermiquement sensibles interdit la calcination et des méthodes extractives sont généralement utilisées.

Les travaux initiateurs de cette méthodologie [181-183] ont permis à un grand nombre de matériaux diversement fonctionnalisés de voir le jour. Les fonctions organiques incorporées comptent entre autres des groupements alkyle [184], thiol [184], amine [185, 186], nitrile/isocyanate [182, 187], vinyle [185, 187], aromatique [181, 185, 187], alcoxy [185] ou organophosphine [187, 188]. Les matériaux ainsi modifiés présentent des propriétés intéressantes en catalyse acide/base et en adsorption. Ils peuvent également servir de structures de base pour ancrer ultérieurement des fonctions plus élaborées [170].

Les fonctions amines ainsi co-condensées ont fait l'objet de travaux dans des réactions catalysées par des bases faibles, comme par exemple les condensations de Knoevenagel d'aldéhydes ou de cétones sur le cyanoacétate d'éthyle [189, 190]. Comparés aux mêmes matériaux obtenus par greffage post synthétique, les nouveaux solides hybrides ont une teneur plus élevée en fonctions amines et leurs performances catalytiques sont meilleures.

Les fonctions thiols ainsi co-condensées peuvent servir à obtenir des groupements sulfoniques. En utilisant des oxydants appropriés tels que HNO_3 ou H_2O_2 , il est aisé de générer les fonctions acides [191, 192]. Margolese *et al* ont produit des structures de type

SBA-15 et ont également montré que l'oxydation des thiols peut se faire par addition de H_2O_2 directement dans le gel de synthèse du matériau [193]. Les réactions étudiées portent entre autres sur l'estérification d'acides gras [194]. Notons enfin que des fonctions acide carboxylique peuvent également être générées à partir de groupements nitriles hydrolysés par H_2SO_4 [195].

La fonctionnalisation par synthèse directe peut tout aussi bien servir à ancrer des groupements plus encombrants. A partir d'un matériau obtenu en condensant une fonction 3-chloropropylsilane, il a été possible de substituer le chlore pour ancrer des molécules chélatantes de type cyclame (1,4,8,11-tétraazacyclotétradécane) afin de complexer du cuivre ou du cobalt [196]. La co-condensation directe d'un ligand chiral (3-triméthoxysilylpropyl)[3-(2-pyridyl)-1-pyrazolyl]acétamide a aussi été rapportée [197]. Ce matériau a permis la complexation d'un oxyde de molybdène $\text{MoO}(\text{O}_2)_2$ conduisant à un catalyseur actif dans l'époxydation du cyclooctène par le *t*BuOOH.

2.3.2.2.2.3 Organosilicates mésoporeux périodiques

La synthèse de matériaux hybrides organique – inorganiques par hydrolyse et condensation de précurseurs de type $(\text{R}'\text{O})_3\text{Si}-\text{Z}-\text{Si}(\text{OR}')_3$ (silsesquioxanes) est connue en chimie des sol-gels [198, 199]. Les unités organiques sont incorporées à même le réseau tridimensionnel silicique au travers de deux liaisons covalentes (condition nécessaire mais pas suffisante) et sont de ce fait distribuées de manière très homogène au sein des matériaux. Ceux-ci sont obtenus sous la forme d'aéro- ou de xérogels et peuvent avoir des surfaces spécifiques très élevées (jusqu'à $1800 \text{ m}^2/\text{g}$) et une grande stabilité thermique, mais le système poreux est très désordonné et la distribution de taille est très large [83].

L'extension du concept d'agent structurant à la synthèse de matériaux à partir de précurseurs silsesquioxanes donne lieu à la création d'une nouvelle classe de matériaux hybrides mésostructurés où les fonctions organiques font partie intégrante du mur poreux (figure 2. 9). Ils sont dénommés organosilicates mésoporeux périodiques (PMOS pour Periodic Mesoporous OrganoSilicas). Les premiers travaux sur ce type de solides ont été rapportés en 1999 par trois groupes travaillant indépendamment les uns des autres [200-202].

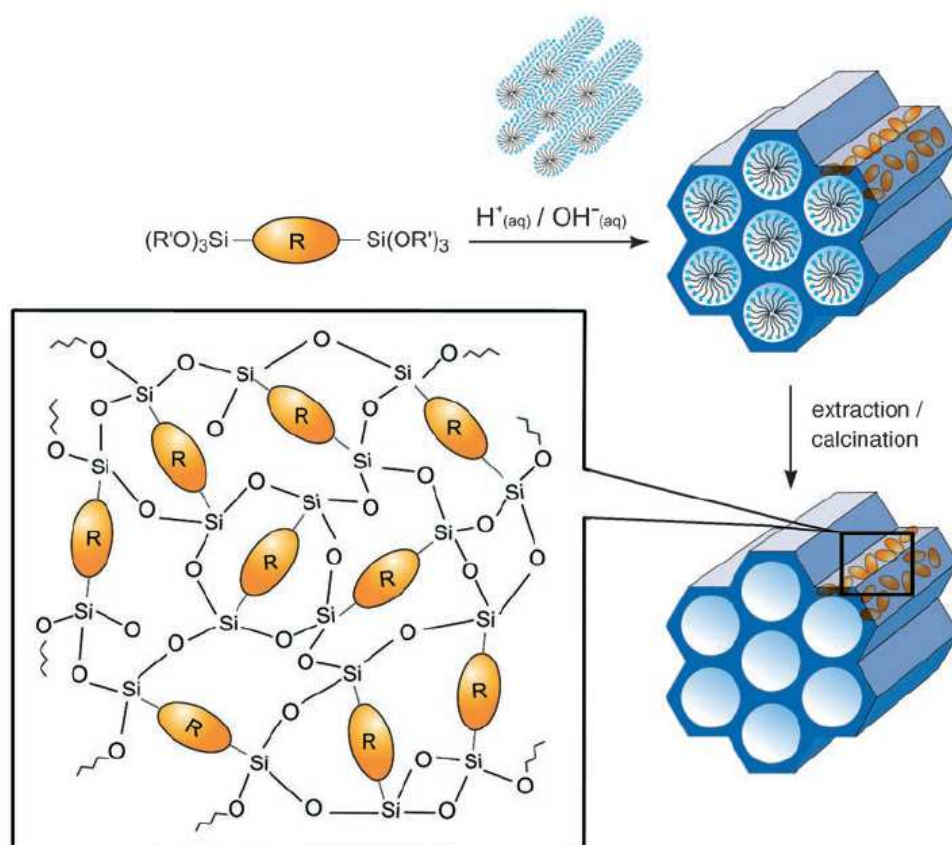


Figure 2. 9 : représentation schématique de la voie de synthèse pour l'obtention d'organosilicates mésoporeux périodiques (R = pont organique), d'après la référence [83].

A l'heure actuelle, la recherche sur cette classe de matériaux est très active car les applications techniques attendues sont nombreuses (adsorption, chromatographie, nanoélectronique parmi d'autres). La catalyse en fait partie, mais assez peu de travaux sont actuellement publiés sur ce sujet spécifique, dans lequel s'inscrit pleinement ce projet.

Dans cette section, nous allons décrire les différentes familles de matériaux qui sont documentés à l'heure actuelle.

2.3.2.2.3.1 Matériaux PMOS structurés par des agents ioniques

Les agents structurants les plus utilisés sont des tensioactifs présentant une longue chaîne alkyle et une tête ammonium quaternaire ou pyridinium. Inagaki *et al* ont préparé leurs gels

de synthèse en utilisant un précurseur à pont éthane ($R = -CH_2CH_2-$) en conditions basiques et en présence d'un tensioactif en C_{18} [201] (PMOS à pont éthane). Ils ont pu obtenir des périodicités 2D et 3D hexagonales, des surfaces spécifiques allant de 750 à 1150 m²/g et des tailles de pores entre 2,7 et 3,1 nm. Asefa *et al* ont, quant à eux, utilisé un précurseur à pont éthylène ($R = -CH=CH-$) en milieu basique et en présence d'un tensioactif en C_{16} (PMOS à pont éthylène) [200]. Le matériau obtenu possède une symétrie 2D hexagonale, une surface spécifique de 650 m²/g et une taille de pore de 3,9 nm. En utilisant des conditions identiques, Melde *et al* ont produit un matériau à très haute surface spécifique, mais dont l'ordre à longue distance est sensiblement plus faible [202]. Des images de microscopie électronique à transmission suggèrent plutôt la formation de pores en forme de trous de vers avec des diamètres de 2,2 à 2,4 nm.

Ces travaux initiateurs ont été étendus par exemple à des PMOS à pont éthane avec une symétrie cubique $Pm\bar{3}n$ (isostructurale à la SBA-1), préparés à partir d'un gabarit en C_{16} [203, 204]. Cependant, il a été constaté qu'il n'était pas possible de produire des matériaux ordonnés en utilisant des chaînes alkyles plus longues que 2 carbones pour le précurseur. Ceci est attribué au fait que le pont organique doit garder une certaine rigidité [83]. Cet inconvénient apparent a été levé par la mise au point de matériaux PMOS à pont benzène ($R = -C_6H_4-$) ou thiophène ($R = -C_4H_2S-$) [205]. Avec ces méthodes, il a même été possible de faire usage des interactions π entre les noyaux aromatiques et de synthétiser des matériaux mésoporeux présentant une micro-cristallinité à l'intérieur des murs [206].

2.3.2.2.3.2 Matériaux PMOS structurés par des agents non ioniques

L'emploi de co-polymères triblocs a permis d'élargir les diamètres de pores des matériaux PMOS, jusque là confinés à environ 5 nm de diamètre avec les tensioactifs ioniques.

Le premier protocole qui a été rapporté a fait usage du co-polymère à blocs P123 en milieu acide et d'un précurseur à pont éthane pour obtenir un matériau à symétrie 2D hexagonale avec des propriétés structurales proches de celles de la SBA-15 (930 m²/g et un diamètre de 6,5 nm) [207]. L'ordre à longue distance a été amélioré pour ces matériaux en utilisant des sels comme NaCl dans le gel de synthèse, qui ont une action spécifique à l'interface entre le tensioactif et la surface organo-silicique en formation [208]. D'autres publications ont fait état d'une grande influence du rapport agent structurant – précurseur et de la

concentration en acide, sur les morphologies et propriétés poreuses du matériau final, et ceci, contrairement à leurs homologues purement inorganiques [209-211].

A l'image des synthèses en milieu basique utilisant un structurant ionique, il est possible d'incorporer des fonctionnalités organiques plus complexes qu'un simple pont éthane. Ainsi, des précurseurs à pont rigide comme le benzène ont été utilisés, mais il n'a pas été observé de micro-cristallinité à l'intérieur des murs [212]. Des matériaux PMOS à pont éthylène [213] et thiophène [214] ont aussi été préparés.

Enfin, signalons qu'une nouvelle classe d'agents structurants fait l'objet d'une attention particulière : les tensioactifs Brij, constitués de chaînes alkyle et de têtes composées d'unités éthylène-glycol. Ils permettent d'obtenir des matériaux dont la taille des pores est comparable aux synthèses avec tensioactif ionique, mais avec une condensation plus rapide et un degré plus poussé donnant des épaisseurs de murs supérieures, propriétés qui sont associées à l'utilisation d'un tensioactif non ionique. De plus, ces molécules sont souvent moins chères et toxiques que leurs contreparties ioniques. Depuis les travaux initiaux de Burleigh *et al* [215], l'utilisation de ces tensioactifs prend de l'ampleur parmi les méthodes de synthèse de PMOS [83].

2.3.2.2.3.3 Matériaux PMOS à précurseurs siliciques multiples

Le concept de création de matériaux hybrides mésostructurés à partir de précurseurs organosiliciques ne s'arrête pas à des molécules bis-silylés $(\text{RO})_3\text{Si}-\text{Z}-\text{Si}(\text{OR})_3$. Il est en effet possible de l'étendre à des molécules tri- voire multi-silylées [216]. Il est également possible de synthétiser un matériau à partir de deux précurseurs bis-silylés différents, ce qui aboutit à un matériau bi-fonctionnel [217]. Enfin, la nécessité de rigidité des ponts organiques limitant grandement la nature des précurseurs utilisables, des préparations de matériaux à la croisée des méthodologies de synthèse directe et organosiliciques ont été publiées. Ceci est effectué par exemple en mélangeant des précurseurs mono-silylés porteurs des fonctions encombrantes et/ou souples avec des précurseurs bis-silylés (fonctions courtes et rigides) dans le gel de synthèse [218]. Cependant ces méthodes n'aboutissent en général pas à des matériaux mésoporeux hautement ordonnés.

Ce désavantage peut être contourné par l'utilisation d'agents de couplage ou de réticulation, pour reprendre le vocabulaire de la polymérisation. Dans ce cas, il s'agit de

mélanger un précurseur de silice pure comme le tétra(m)éthoxysilane avec les précurseurs organosiliciques. Nous avons déjà mentionné que les vitesses d'hydrolyse et de condensation sont différentes entre le réactif Si(OR)_4 et les fonctions $-\text{Si(OR)}_3$ des précurseurs bis ou multi-silylés. Malgré cela, ces matériaux peuvent posséder une structure hautement ordonnée, de grandes surfaces spécifiques et de bonnes stabilités thermiques à condition que la proportion d'organiques reste relativement basse. Il est donc nécessaire d'utiliser un excès de précurseur Si(OR)_4 , et la silice qui en résulte va constituer en quelque sorte la colonne vertébrale du matériau final.

Les premiers travaux ont été publiés par le groupe de Garcia en 2001 pour l'incorporation de molécules dérivées du 4,4'-bipyridyle, un groupe photosensible, en utilisant le CTAB comme agent structurant et le TEOS comme agent réticulant [219, 220]. Une structure hexagonale (surface spécifique de $930 \text{ m}^2/\text{g}$ et diamètre de pores de $3,8 \text{ nm}$) est obtenue et est maintenue jusqu'à une teneur molaire de 15%. Le groupe de Corriu a co-condensé des dérivés de cyclame en utilisant des copolymères tri-blocs comme gabarit [221-223]. Bien que le degré d'ordre à longue distance soit faible, les fonctions cyclames ont tout de même pu complexer des ions de cuivre et de cobalt. Un autre exemple de matériau capable de complexer les métaux lourds tels que le mercure a été préparé à partir du précurseur tris[3-(triméthoxysilyl)propyl]isocyanurate [224].

Des fonctions organiques chirales ont également été immobilisées par co-condensation avec le TEOS. Par exemple, des molécules dérivées de binaphtyle et de cyclohexadiyle ont pu être incorporées dans les murs à hauteur de 15% en masse [225]. L'activité optique des précurseurs a été maintenue et le matériau a pu adsorber sélectivement certains énantiomères de composés chiraux, les auteurs ne précisant pas le degré de sélectivité.

Enfin quelques publications font mention de la co-condensation de TEOS avec des complexes de métaux de transition. Ces travaux qui se comparent directement à notre étude font l'objet d'une présentation détaillée dans la section 2.4 de ce chapitre.

2.3.2.2.2.3.4 Applications catalytiques des PMOS

Les études faisant état d'applications catalytiques sont encore peu nombreuses. En dehors des travaux d'incorporation de complexes métalliques, des fonctions acides sulfoniques ont été générées dans les murs des matériaux PMOS à partir de précurseurs à ponts éthane et

benzène co-condensés avec des précurseurs contenant des thiols [218, 226]. Ce type de support est intrinsèquement plus hydrophobe que des silices mésoporeuses purement inorganiques auxquelles ils se comparent. Nous pouvons donc nous attendre à ce que les réactions impliquant des molécules hydrophobes soient favorisées. En général, les performances catalytiques égalent ou outrepassent celles des matériaux de type MCM-41 ou des zéolites fonctionnalisés avec les mêmes molécules.

Des précurseurs à pont éthane co-condensés avec des précurseurs de titane ont donné des matériaux hydrophobes, qui démontrent de bonnes performances catalytiques en époxydation des alcènes [227]. Les mêmes matériaux sont également efficaces pour l'ammoximation des cétones avec H_2O_2 et NH_3 [228].

2.4 Matériaux hybrides mésostructurés organométalliques – inorganiques

A notre connaissance, seules deux études, par notre groupe [229] et par celui de Corma [230, 231], ont été rapportées dans la littérature à propos de l'incorporation de complexes métalliques dans des matériaux mésostructurés de synthèse PMOS. Dans les deux cas, il s'agit de complexes dont les ligands portent deux fonctions condensables qui sont mélangés dans le milieu de synthèse avec le TEOS, précurseur de silice pure, à des concentrations relativement basses.

Ces publications constituent la base sur laquelle s'appuie l'étude présentée dans ce manuscrit. Aussi allons-nous examiner en détails ces articles, en termes de synthèse, caractérisation des matériaux obtenus et résultats d'application catalytique de ceux-ci.

2.4.1 Synthèse

Dans les deux cas, il a fallu d'abord synthétiser les complexes métalliques à incorporer. Pour Dufaud *et al*, le choix s'est porté sur la synthèse d'un complexe analogue à celui de Wilkinson, qui est le catalyseur d'hydrogénation de doubles liaisons carbone – carbone le plus connu et actif (figure 2. 10). Pour Baleizão *et al*, il s'agit d'un vanadyle coordonné à une base de Schiff de type salen (Figure 2. 11). Les complexes ont été caractérisés par plusieurs techniques spectroscopiques afin de s'assurer de l'intégrité de ceux-ci avant incorporation dans le gel de synthèse du matériau.

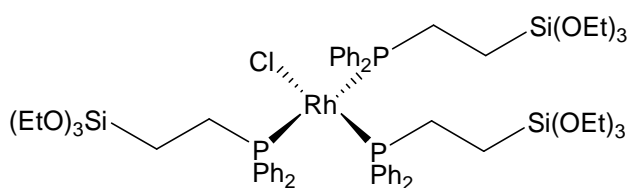


Figure 2. 10 : précurseur organophosphine de rhodium utilisé par Dufaud *et al* [229].

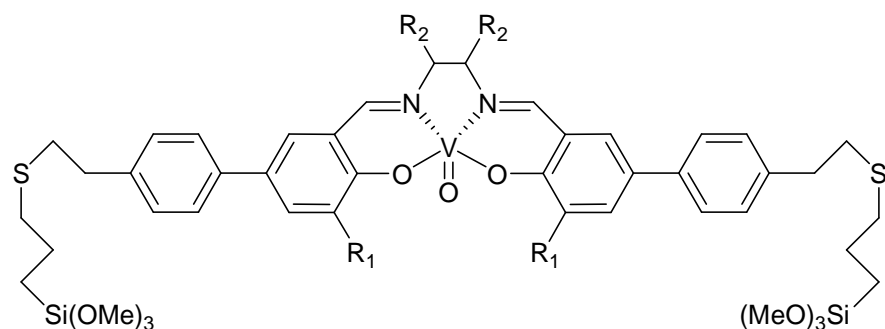


Figure 2. 11 : précurseur vanadyle – salen utilisé par Baleizão *et al* [230, 231] (R_1 = Me ou *t*Bu ; R_2 = H ou $(CH_2)_4(1R,2R)$).

Pour les deux études, la synthèse des matériaux mésostructurés a lieu dans un milieu sol-gel en présence de précurseur organosilicique et de TEOS, en utilisant le CTAB comme agent structurant. Le tableau suivant permet de comparer les deux protocoles :

Tableau 2. 4 : récapitulatif des conditions de synthèse des matériaux organométalliques – PMOS.

Paramètres	Dufaud <i>et al</i> [229]	Baleizão <i>et al</i> [231]
Température	25°C	90°C
Durée	3 heures	4 jours
composition molaire du gel	1 SiO ₂ ; 0,12 CTAB ; 9,2 HCl ; 4,3 MeCN ; 120 H ₂ O	1 SiO ₂ ; 0,12 CTAB ; 8,0 NH ₃ ; 10 EtOH ; 114 H ₂ O
Co-solvant	Acétonitrile	Ethanol
proportions molaires en silicium	1 : 99	2 : 98
complexe : TEOS (%)		
Nécessité de silylation avant retrait du gabarit	Oui Me ₃ SiCl ; 1h ; 50°C ; toluène	Non

La synthèse de Dufaud *et al* a lieu en milieu acide (catalyse acide de précipitation de silice) et est adaptée de celle que le groupe de Stucky a mis au point pour les matériaux siliciques SBA-3 [89]. Le choix d'un milieu acide est dicté par l'instabilité des phosphines en milieu

basique. Le matériau est donc préparé à température ambiante dans des temps très courts, les murs poreux sont de ce fait relativement fins, ce qui explique la nécessité de passiver les surfaces afin de les consolider avant l'extraction du tensioactif. Ceci a lieu par une réaction de silylation qui implique le greffage de groupes hydrophobes SiMe_3 sur les silanols entre les têtes ammonium du tensioactif – gabarit [232]. Dans le cas de Baleizão *et al*, le matériau est obtenu en milieu basique, ce qui implique des températures plus hautes et des temps de réaction plus longs. Le degré de condensation de la silice est donc plus grand, les murs sont plus épais, il n'est donc pas nécessaire de rendre la surface hydrophobe avant de retirer le tensioactif.

Nous notons également que du fait de l'insolubilité des précurseurs organosiliciques dans l'eau, il est nécessaire de faire usage d'un co-solvant (acétonitrile et éthanol – voir tableau 2. 4) dans lequel ceux-ci sont pré-dissous. Remarquons également qu'ils sont présents à faible concentration : les deux groupes précisent que la mésostructuration attendue des matériaux n'est plus observée au-delà de 3 à 5% de moles de silicium apportés par le complexe.

2.4.2 Caractérisations

Les matériaux hybrides obtenus ont été caractérisés par un grand nombre de techniques pouvant se classer d'une part comme des techniques physico-chimiques déterminant la structure mésoporeuse et les teneurs en éléments, et d'autre part, des techniques essentiellement spectroscopiques dédiées au complexe métallique ancré.

La diffraction des rayons X d'échantillons pulvérulents permet de caractériser la mésostructuration du matériau. Dans les deux études, une structure 2D hexagonale est obtenue à l'issue de la synthèse sol-gel. Celle-ci est maintenue après le retrait du CTAB (après silylation si nécessaire). Les auteurs constatent une augmentation de l'intensité des raies due à la libération des pores et dans le cas de Dufaud *et al*, un décalage du pic de diffraction (100), du à un élargissement des pores est observé. Ici en effet, les murs entre les pores étant fins et le degré de condensation de la silice n'étant pas très élevé, cette expansion est attribuée à une relaxation de la structure suite au retrait du tensioactif.

Les propriétés texturales des matériaux extraits, déterminées par l'exploitation des isothermes d'adsorption – désorption d'azote à 77 K, donnent des surfaces spécifiques de l'ordre de 900 m²/g et des diamètres de pore proches de 2 nm pour Dufaud *et al*, soit à la limite de la microporosité et de 4,2 nm pour Baleizão *et al*, ce qui paraît par contre plutôt grand compte tenu du gabarit utilisé.

L'analyse par dissolution puis dosage ou par analyse EDX permet de déterminer les teneurs en métal et des autres éléments présents dans les matériaux. Pour celui à base de rhodium, la teneur massique de cet élément est de 1,7% et la stoechiométrie du complexe moléculaire semble avoir été retenue – les rapports molaires phosphore sur rhodium sont proches de 3. Dans le cas du matériau contenant du vanadium, le dosage avant et après l'extraction du tensioactif montre une perte non négligeable de métal (ou de complexe) accompagnant ce retrait, ce que confirme la spectroscopie UV-visible. Ceci est attribué au lessivage des complexes non liés de manière covalente. Après extraction, la teneur massique en vanadium est de 0,77%.

Concernant la caractérisation des complexes ainsi hétérogénéisés, la spectroscopie RMN MAS ou CP-MAS du silicium-29 permet de confirmer le caractère covalent des liens entre les ligands et le réseau silicique. Dufaud *et al* trouvent, en dehors des siliciums du réseau inorganique (types Q situés entre -90 et -110 ppm), des siliciums « organiques » de type M (vers +15 ppm) relatifs aux groupes hydrophobes SiMe₃ et de type T (entre -60 et -70 ppm) provenant des fonctions triéthoxysilane des ligands. Ces derniers se divisent entre des siliciums T³, caractéristiques de ligands complètement condensés avec la silice et des siliciums T², relatifs à la présence de traces de groupes éthoxysilanes non condensés. Ceci est confirmé par RMN CP-MAS du carbone-13. Pour Baleizão *et al*, le spectre présenté ne montre qu'un groupe de trois résonances situées entre -90 et -110 ppm. Les auteurs attribuent pourtant le pic à -90 ppm à la présence de sites T³, et concluent qu'il n'y a plus de groupes méthoxysilanes non condensés.

La spectroscopie RMN CP-MAS du phosphore-31 est utilisée pour caractériser l'environnement du rhodium. Les auteurs constatent que l'intégrité de la sphère de coordination du métal a été conservée tout au long des étapes de préparation du catalyseur. Ils retrouvent en effet, bien que très élargie, la résonance caractéristique d'un phosphore coordonné. Pour le groupe de Corma, ce sont les spectroscopies UV-visible et infrarouge qui répondent à cette question. Ils retrouvent en effet les bandes et fréquences de résonance

des imines et du groupement métallosalène. Les auteurs ont également incorporé un complexe salène chiral (figure 2. 11). La rétention de la chiralité a été évaluée par polarimétrie en suspension et il a été constaté une perte d'activité optique non négligeable après extraction du CTAB.

2.4.3 Performances catalytiques

Les performances catalytiques de ces matériaux ont été évaluées dans des réactions modèles pour lesquelles le complexe analogue homogène est reconnu pour montrer de bonnes activités et sélectivités. Pour le catalyseur au rhodium, il s'agit de l'hydrogénation des doubles liaisons carbone – carbone du styrène (double liaison externe), du cyclohexène (double liaison interne), de l'acroléine $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CHO}$ et du crotonaldéhyde $\text{H}_3\text{C}-\text{HC}=\text{CH}-\text{CHO}$ (encombrement et présence d'un carbonyle électroattracteur en α des doubles liaisons). Pour le catalyseur au vanadium, c'est la réaction de cyanosilylation des aldéhydes qui a été choisie (figure 2. 12). Les modèles choisis sont le benzaldéhyde, le *p*-fluorobenzaldéhyde, le *p*-méthoxybenzaldéhyde (aldéhydes aromatiques substitués) et l'hexanal.

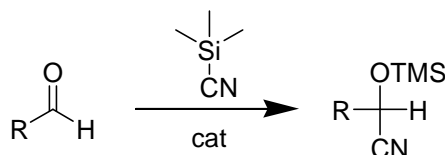


Figure 2. 12 : cyanosilylation des aldéhydes

Les conditions réactionnelles d'hydrogénation [229] sont les suivantes : $P_{\text{H}_2} = 20$ bar, $T = 70^\circ\text{C}$, solvant benzène et rapport molaire réactif sur rhodium compris entre 5000 et 9000. Celles pour la cyanosilylation des aldéhydes [231] sont : $T = 25^\circ\text{C}$, solvant chloroforme, 3 équivalents de TMSCN et rapport molaire aldéhyde sur vanadium de 400.

L'activité catalytique est exprimée par la conversion du réactif. En hydrogénation de doubles liaisons carbone – carbone, des conversions supérieures à 85% sont atteintes en 3

heures pour les hydrocarbures, ce qui n'est pas le cas des alcènes α -carbonylés dont la conversion reste très faible. Par contre, la chimiosélectivité sur ces molécules est totalement en faveur de l'hydrogénation de la double liaison carbone – carbone. Pour la réaction de cyanosilylation, des conversions de 80% sont mesurées au terme de 48h de réaction pour tous les aldéhydes, avec une régiosélectivité supérieure à 98% pour le produit le moins encombré schématisé en figure 2. 12. Lorsque le complexe chiral incorporé au matériau est mis en jeu, les excès énantiomériques obtenus sont de l'ordre de 30%, ce qui est beaucoup plus faible que les réactions catalysées par les espèces homogènes analogues.

Dans les deux études, l'activité catalytique des matériaux hybrides est comparée à des références. Pour le matériau au rhodium, les références sont d'une part, un autre matériau préparé par greffage du même complexe de rhodium sur une silice SBA-15 calcinée et d'autre part, le catalyseur homogène $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$. Les performances catalytiques du matériau SBA-15, bien qu'ayant des pores beaucoup plus larges, sont équivalentes à celles de la structure PMOS pour tous les substrats, ce qui démontre l'entière accessibilité des sites catalytiques. Cependant, les deux types de matériaux sont surpassés par le complexe homogène lors d'un test avec le styrène (75% de conversion en 1,5 h).

La référence pour l'étude de la cyanosilylation des aldéhydes est un matériau mésoporeux purement silicique préparé dans des conditions identiques mais sans vanadium. L'activité catalytique de ce matériau blanc dans des conditions identiques n'est pas négligeable puisque la conversion du benzaldéhyde s'élève à 8% après 48 h. Les auteurs qui ont attribué ceci à la présence des silanols de surface, n'ont pas vérifié leur hypothèse en passivant la surface.

Les matériaux hybrides PMOS ont été réutilisés pour vérifier s'il y avait des phénomènes de désactivation. Dufaud *et al* ont réutilisé deux fois le catalyseur après récupération par simple évaporation du milieu réactionnel et remise en catalyse sans lavage particulier. Ils n'ont pas constaté de diminution de l'activité. Baleizão *et al* ont, quant à eux, récupéré le solide (contenant le complexe achiral) par filtration après un premier cycle de 48h avec le benzaldéhyde, puis lavé et séché le matériau, puis l'ont réengagé en catalyse. En tout, ce catalyseur a pu être réutilisé quatre fois en ne constatant qu'une faible diminution de l'activité au dernier cycle.

Par ailleurs, Baleizão *et al* ont procédé à une filtration à chaud du mélange réactionnel après avoir atteint environ 30% de conversion, ce qui a permis de mettre en évidence que le filtrat ne présentait aucune activité catalytique. Ceci suggère l'absence de lixiviation des espèces métalliques en solution.

2.5 Position de l'étude

Il est possible de positionner le projet de thèse à la lumière des aspects que nous venons d'aborder dans cette revue de la littérature.

En regard de la section 2.1 concernant la méthodologie d'immobilisation des complexes de platine, nous allons mettre en œuvre celle impliquant la création de liens covalents entre les ligands du complexe organométallique et le solide. Celle-ci interviendra par l'intermédiaire des groupements triéthoxysilanes portés par les ligands phosphines.

En regard de la section 2.3 concernant les matériaux mésostructurés fonctionnalisés, nous allons préparer deux familles de solides hybrides organométalliques – inorganiques pour immobiliser notre complexe de platine. La première sera issue de la nouvelle méthodologie de préparation de type PMOS (organosilicates mésoporeux périodiques) dans la continuité des travaux que nous avons détaillé dans la section 2.4, et plus particulièrement du travail publié par notre groupe. La deuxième famille sera basée sur la synthèse par fonctionnalisation post-synthétique d'une silice mésoporeuse de type SBA-15. Les protocoles de synthèse figurent dans le paragraphe 3.3.2 et les résultats de caractérisation dans les paragraphes 4.1 et 4.2.

Enfin, en regard de la section 2.2 au sujet de l'hydrogénation des doubles liaisons carbone – carbone, nous allons employer le système co-catalytique platine – étain. Celui-ci est connu pour catalyser la réaction en phase homogène et n'a jamais été supporté de la façon dont nous nous apprêtons à le faire. Ce point constitue donc l'originalité de notre étude.

Pour cela, le complexe de type dichlorobis('phosphine')platine(II) préalablement immobilisé dans les matériaux sera donc mis en contact avec le chlorure d'étain(II) afin de générer le système bimétallique Pt-Sn à même les solides hybrides. Le protocole de synthèse figure dans le paragraphe 3.3.2.3 et les résultats de caractérisation dans le paragraphe 4.4. Le substrat utilisé comme benchmark pour l'hydrogénation sera le styrène. Les tests de catalyse sont décrits au paragraphe 3.4 et les résultats au paragraphe 4.5.

2.6 Références

- [1] M. Beller, C. Bolm, *Transition metals for organic synthesis : building blocks and fine chemicals*, 2nd rev. and enl. ed., WILEY-VCH, Weinheim, **2004**.
- [2] W. A. Herrmann, C. W. Kohlpaintner, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1524.
- [3] B. Cornils, E. Wiebus, *Chemtech* **1995**, 25, 33.
- [4] E. Wiebus, B. Cornils, *Chem. Ing. Tech.* **1994**, 66, 916.
- [5] E. G. Kuntz, *Chemtech* **1987**, 17, 570.
- [6] F. Mercier, F. Mathey, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 462, 103.
- [7] B. Cornils, W. A. Herrmann, *Applied homogeneous catalysis with organometallic compounds : a comprehensive handbook in two volumes*, VCH, New York, **1996**.
- [8] B. Cornils, W. A. Herrmann, *Applied homogeneous catalysis with organometallic compounds : a comprehensive handbook*, Special work-bench ed., Wiley-VCH, Weinheim ; Toronto, **2000**.
- [9] J. S. Bradley, *Clusters and Colloids, from Theory to Applications*, VCH, Weinheim, **1994**.
- [10] G. Schmid, A. Lehnert, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 780.
- [11] G. Schmid, A. Lehnert, J. O. Malm, J. O. Bovin, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 874.
- [12] G. Schmid, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 1709.
- [13] A. F. Lee, C. J. Baddeley, C. Hardacre, R. M. Ormerod, R. M. Lambert, G. Schmid, H. West, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 6096.
- [14] Y. Lin, R. G. Finke, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 8335.
- [15] D. C. Bailey, S. H. Langer, *Chem. Rev.* **1981**, 81, 109.

- [16] C. Meyer, A. Hoffmann, D. Hesse, *Chem. Ing. Tech.* **1992**, 64, 563.
- [17] P. Panster, R. Gradl, Rhodium-containing organopolysiloxane-ammonium compounds, methods for their preparation and use, **1988** (Germany), DE 3.643.894
- [18] B. C. Gates, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 511.
- [19] M. E. Davis, *Chemtech* **1992**, 22, 498.
- [20] J. M. Basset, J. P. Candy, A. Choplin, C. Nedez, F. Quignard, C. C. Santini, A. Theolier, *Mater. Chem. Phys.* **1991**, 29, 5.
- [21] J. M. Basset, J. P. Candy, A. Choplin, D. Didillon, D. Quignard, A. Theolier, *Perspectives in Catalysis*, Blackwell Scientific, Oxford, **1992**.
- [22] S. L. Scott, J. M. Basset, *J. Mol. Catal.* **1994**, 86, 5.
- [23] S. L. Scott, J. M. Basset, G. P. Niccolai, C. C. Santini, J. P. Candy, C. Lecuyer, F. Quignard, A. Choplin, *New J. Chem.* **1994**, 18, 115.
- [24] K. G. Allum, R. D. Hancock, I. V. Howell, R. C. Pitkethly, P. J. Robinson, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 87, 189.
- [25] G. O. Evans, C. U. Pittman, R. McMillan, R. T. Beach, R. Jones, *J. Organomet. Chem.* **1974**, 67, 295.
- [26] M. Capka, J. Hetflejš, P. Svoboda, M. Kraus, *Chem. Ind.* **1972**, 650.
- [27] M. Kraus, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1974**, 39, 1318.
- [28] L. D. Rollmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 2132.
- [29] R. H. Grubbs, C. Gibbons, L. C. Kroll, W. D. Bonds, C. H. Brubaker, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 2373.
- [30] C. U. Pittman, *Chemtech* **1971**, 416.
- [31] P. N. Rylander, *Hydrogenation methods*, Academic Press, New York, **1990**.

- [32] M. Freifelder, Practical catalytic hydrogenation; techniques and applications, Wiley-Interscience, New York, **1971**.
- [33] J. Houben, T. Weyl, K. H. Bèuchel, Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl) : Reduktionen I, vierte Auflage, G. Thieme, Stuttgart, **1980**.
- [34] G. V. Smith, F. Notheisz, *Heterogeneous catalysis in organic chemistry*, Academic Press, San Diego, Calif., **1999**.
- [35] S. Nishimura, Handbook of heterogeneous catalytic hydrogenation for organic synthesis Wiley, New York, **2001**.
- [36] P. N. Rylander, *Catalytic hydrogenation in organic syntheses*, Academic Press, New York, **1979**.
- [37] Chaloner, Esteruelas, Joo, Oro, *Homogeneous Hydrogenation*, Kluwer Academic, Dordrecht, **1994**.
- [38] B. R. James, *Homogeneous hydrogenation*, Wiley, New York, **1973**.
- [39] A. Mortreux, F. Petit, *Industrial applications of homogeneous catalysis*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht ; Boston, **1988**.
- [40] J. A. Osborn, F. H. Jardine, J. F. Young, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A: Inorganic, Physical, Theoretical* **1966**, 1711.
- [41] R. H. Crabtree, H. Felkin, T. Fillebeenkhan, G. E. Morris, *J. Organomet. Chem.* **1979**, 168, 183.
- [42] L. Vaska, J. W. Diluzio, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 2784.
- [43] D. Heller, H. J. Drexler, A. Spannenberg, B. Heller, J. You, W. Baumann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2002**, 41, 777.
- [44] S. J. Lapporte, W. R. Schuett, *J. Org. Chem.* **1963**, 28, 1947.
- [45] G. W. Parshall, S. D. Ittel, *Homogeneous Catalysis*, 2nd. ed., John Wiley, New York, **1992**.
- [46] E. N. Frankel, *J. Org. Chem.* **1972**, 37, 1549.

- [47] P. Chaumont, C. S. John, *J. Mol. Catal.* **1988**, 46, 317.
- [48] J. M. Brown, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 190.
- [49] A. H. Hoveyda, D. A. Evans, G. C. Fu, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 1307.
- [50] P. N. Rylander, *Catalytic hydrogenation over platinum metals*, Academic Press, New York,, **1967**.
- [51] I. Ojima, *Catalytic asymmetric synthesis*, VCH, New York, N.Y., **1993**.
- [52] I. V. Komarov, A. Borner, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2001**, 40, 1197.
- [53] R. Noyori, *Acta Chem. Scand.* **1996**, 50, 380.
- [54] T. Chiba, A. Miyashita, H. Nohira, H. Takaya, *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 4745.
- [55] P. Bissel, R. Sablong, J. P. Lepoittevin, *Tetrahedron: Asymmetry* **1995**, 6, 835.
- [56] M. J. Burk, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 8518.
- [57] R. D. Cramer, E. L. Jenner, R. V. Lindsey, U. G. Stolberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 1691.
- [58] I. Jardine, F. J. McQuillin, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 7, 4871.
- [59] H. A. Tayim, J. C. Bailar, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 4330.
- [60] R. W. Adams, G. E. Batley, J. C. Bailar, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 6051.
- [61] E. N. Frankel, E. A. Emken, H. Itatani, J. C. Bailar, *J. Org. Chem.* **1967**, 32, 1447.
- [62] G. K. Anderson, C. Billard, H. C. Clark, J. A. Davies, C. S. Wong, *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 439.
- [63] J. C. Bailar, H. Itatani, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 1592.
- [64] C. Deibele, A. B. Permin, V. S. Petrosyan, J. Bargon, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1998, 1915.
- [65] H. A. Tayim, J. C. Bailar, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 3420.

- [66] S. Carr, R. Colton, D. Dakternieks, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 249, 327.
- [67] P. S. Pregosin, S. N. Sze, *Helv. Chim. Acta* **1978**, 61, 1848.
- [68] M. S. Holt, W. L. Wilson, J. H. Nelson, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 11.
- [69] H. Ruegger, P. S. Pregosin, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 2912.
- [70] W. R. Rocha, W. B. De Almeida, *Int. J. Quantum Chem.* **1997**, 65, 643.
- [71] G. K. Anderson, H. C. Clark, J. A. Davies, *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 434.
- [72] G. Rangits, G. Petocz, Z. Berente, L. Kollar, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, 353, 301.
- [73] P. Illner, A. Zahl, R. Puchta, N. van Eikema Hommes, P. Wasserscheid, R. van Eldik, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 3567.
- [74] M. S. Holt, J. J. Macdougall, F. Mathey, J. H. Nelson, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 449.
- [75] A. Albinati, P. S. Pregosin, H. Ruegger, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 3223.
- [76] J. C. Bailar, H. Itatani, *Inorg. Chem.* **1965**, 4, 1618.
- [77] A. B. Permin, V. S. Petrosyan, *Appl. Organomet. Chem.* **1990**, 4, 111.
- [78] J. Harlpern, *Chemistry and Engineering News* **1966**, 44, 68.
- [79] G. Parshall, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 704.
- [80] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10834.
- [81] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature* **1992**, 359, 710.
- [82] J. S. Beck, C. T. W. Chu, I. D. Johnson, C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, *Synthetic Porous Crystalline Material. Its Synthesis and Use*, **1991** WO 91.11390

- [83] F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Froba, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2006**, 45, 3216.
- [84] G. S. Attard, J. C. Glyde, C. G. Goltner, *Nature* **1995**, 378, 366.
- [85] A. Monnier, F. Schuth, Q. Huo, D. Kumar, D. Margolese, R. S. Maxwell, G. D. Stucky, M. Krishnamurty, P. Petroff, A. Firouzi, M. Janicke, B. F. Chmelka, *Science* **1993**, 261, 1299.
- [86] Q. S. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, P. Y. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P. M. Petroff, F. Schuth, G. D. Stucky, *Nature* **1994**, 368, 317.
- [87] Q. S. Huo, D. I. Margolese, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 1147.
- [88] A. Taguchi, F. Schüth, *Microporous Mesoporous Mater.* **2005**, 77, 1.
- [89] Q. S. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, D. G. Demuth, P. Y. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, A. Firouzi, B. F. Chmelka, F. Schuth, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* **1994**, 6, 1176.
- [90] A. Firouzi, D. Kumar, L. M. Bull, T. Besier, P. Sieger, Q. Huo, S. A. Walker, J. A. Zasadzinski, C. Glinka, J. Nicol, D. Margolese, G. D. Stucky, B. F. Chmelka, *Science* **1995**, 267, 1138.
- [91] Q. S. Huo, R. Leon, P. M. Petroff, G. D. Stucky, *Science* **1995**, 268, 1324.
- [92] N. K. Raman, M. T. Anderson, C. J. Brinker, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 1682.
- [93] D. M. Antonelli, J. Y. Ying, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **1996**, 1, 523.
- [94] P. Behrens, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 515.
- [95] X. S. Zhao, G. Q. M. Lu, G. J. Millar, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, 35, 2075.
- [96] A. Sayari, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 1840.
- [97] J. Y. Ying, C. P. Mehnert, M. S. Wong, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, 38, 56.
- [98] G. J. D. Soler-illia, C. Sanchez, B. Lebeau, J. Patarin, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 4093.
- [99] A. Stein, *Adv. Mater.* **2003**, 15, 763.

- [100] P. T. Tanev, T. J. Pinnavaia, *Science* **1995**, 267, 865.
- [101] P. T. Tanev, M. Chibwe, T. J. Pinnavaia, *Nature* **1994**, 368, 321.
- [102] T. R. Pauly, Y. Liu, T. J. Pinnavaia, S. J. L. Billinge, T. P. Rieker, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 8835.
- [103] E. Prouzet, T. J. Pinnavaia, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 516.
- [104] K. Cassiers, P. Van Der Voort, E. F. Vansant, *Chem. Commun.* **2000**, 2489.
- [105] P. D. Yang, D. Y. Zhao, D. I. Margolese, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Nature* **1998**, 396, 152.
- [106] D. Y. Zhao, J. L. Feng, Q. S. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Science* **1998**, 279, 548.
- [107] D. Y. Zhao, Q. S. Huo, J. L. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 6024.
- [108] P. D. Yang, D. Y. Zhao, D. I. Margolese, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* **1999**, 11, 2813.
- [109] A. Galarneau, N. Cambon, F. Di Renzo, R. Ryoo, M. Choi, F. Fajula, *New J. Chem.* **2003**, 27, 73.
- [110] S. Che, A. E. Garcia-Bennett, T. Yokoi, K. Sakamoto, H. Kunieda, O. Terasaki, T. Tatsumi, *Nat. Mater.* **2003**, 2, 801.
- [111] A. E. Garcia-Bennett, K. Miyasaka, O. Terasaki, S. N. Che, *Chem. Mater.* **2004**, 16, 3597.
- [112] A. Galarneau, A. Barodawalla, T. J. Pinnavaia, *Nature* **1995**, 374, 529.
- [113] A. Galarneau, D. Desplantier-Giscard, F. Di Renzo, F. Fajula, *Catal. Today* **2001**, 68, 191.
- [114] K. Cassiers, T. Linssen, M. Mathieu, M. Benjelloun, K. Schrijnemakers, P. Van Der Voort, P. Cool, E. F. Vansant, *Chem. Mater.* **2002**, 14, 2317.

- [115] N. Igarashi, K. A. Koyano, Y. Tanaka, S. Nakata, K. Hashimoto, T. Tatsumi, *Microporous Mesoporous Mater.* **2003**, 59, 43.
- [116] R. Ryoo, S. Jun, *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 317.
- [117] P. Reinert, B. Garcia, C. Morin, A. Badiei, P. Perriat, O. Tillement, L. Bonneviot, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2003**, 146, 133.
- [118] S. Abry, B. Albela, L. Bonneviot, *C. R. Chim.* **2005**, 8, 741.
- [119] L. Bonneviot, M. Morin, A. Badiei, Mesostuctured metal or non-metal oxides and method for making same, **2003** WO0155031
- [120] J. M. Kisler, M. L. Gee, G. W. Stevens, A. J. O'Connor, *Chem. Mater.* **2003**, 15, 619.
- [121] A. S. O'Neil, R. Mokaya, M. Poliakoff, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 10636.
- [122] A. Bhaumik, T. Tatsumi, *J. Catal.* **2000**, 189, 31.
- [123] M. L. Peña, V. Dellarocca, F. Rey, A. Corma, S. Coluccia, L. Marchese, *Microporous Mesoporous Mater.* **2001**, 44, 345.
- [124] P. Wu, T. Tatsumi, T. Komatsu, T. Yashima, *Chem. Mater.* **2002**, 14, 1657.
- [125] S. T. Wong, H. P. Lin, C. Y. Mou, *Appl. Catal. A General* **2000**, 198, 103.
- [126] H. P. Lin, C. Y. Mou, *Science* **1996**, 273, 765.
- [127] H. P. Lin, S. F. Cheng, C. Y. Mou, *Microporous Mater.* **1997**, 10, 111.
- [128] L. T. Zhuravlev, *Langmuir* **1987**, 3, 316.
- [129] X. S. Zhao, G. Q. Lu, A. K. Whittaker, G. J. Millar, H. Y. Zhu, *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 6525.
- [130] H. Landmesser, H. Kosslick, W. Storek, R. Fricke, *Solid State Ionics* **1997**, 101, 271.
- [131] J. Jarupatrakorn, J. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 8380.

- [132] C. Nozaki, C. G. Lugmair, A. T. Bell, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13194.
- [133] U. Schubert, N. Hüsing, *Synthesis of inorganic materials*, 2nd, rev. and updated ed., Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
- [134] M. V. Landau, L. Titelman, L. Vradman, P. Wilson, *Chem. Commun.* **2003**, 594
- [135] B. Chakraborty, B. Viswanathan, *Catal. Today* **1999**, *49*, 253.
- [136] M. L. Occelli, S. Biz, A. Auroux, G. J. Ray, *Microporous Mesoporous Mater.* **1998**, *26*, 193.
- [137] E. Armengol, M. L. Cano, A. Corma, H. Garcia, M. T. Navarro, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 519.
- [138] M. J. Climent, A. Corma, R. Guil-Lopez, S. Iborra, J. Primo, *J. Catal.* **1998**, *175*, 70.
- [139] M. J. Climent, A. Corma, S. Iborra, M. C. Navarro, J. Primo, *J. Catal.* **1996**, *161*, 783.
- [140] A. Corma, M. T. Navarro, J. P. Pariente, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 147.
- [141] M. D. Alba, Z. H. Luan, J. Klinowski, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 2178.
- [142] I. Arends, R. A. Sheldon, *Appl. Catal. A General* **2001**, *212*, 175.
- [143] T. Blasco, A. Corma, M. T. Navarro, J. P. Pariente, *J. Catal.* **1995**, *156*, 65.
- [144] U. Junges, W. Jacobs, I. Voigtmartin, B. Krutzsch, F. Schuth, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 2283.
- [145] M. A. Aramendia, V. Borau, C. Jimenez, J. M. Marinas, F. J. Romero, *Chem. Commun.* **1999**, 873.
- [146] S. Suvanto, T. A. Pakkanen, L. Backman, *Appl. Catal. A General* **1999**, *177*, 25.
- [147] A. Corma, A. Martinez, V. MartinezSoria, *J. Catal.* **1997**, *169*, 480.

- [148] C. P. Mehnert, J. Y. Ying, *Chem. Commun.* **1997**, 2215.
- [149] C. P. Mehnert, D. W. Weaver, J. Y. Ying, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12289.
- [150] A. Lewandowska, S. Monteverdi, M. Bettahar, M. Ziolk, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2002**, *188*, 85.
- [151] U. Ciesla, F. Schuth, *Microporous Mesoporous Mater.* **1999**, *27*, 131.
- [152] F. Schuth, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3184.
- [153] X. He, D. Antonelli, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2001**, *41*, 214.
- [154] F. Schüth, K. S. W. Sing, J. Weitkamp, *Handbook of porous solids*, Wiley, Weinheim, **2002**.
- [155] A. Stein, M. Fendorf, T. P. Jarvie, K. T. Mueller, A. J. Benesi, T. E. Mallouk, *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 304.
- [156] U. Ciesla, S. Schacht, G. D. Stucky, K. K. Unger, F. Schüth, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 541.
- [157] S. Velu, M. P. Kapoor, S. Inagaki, K. Suzuki, *Appl. Catal. A General* **2003**, *245*, 317.
- [158] V. F. Stone, R. J. Davis, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 1468.
- [159] P. P. Knops-Gerrits, D. Devos, F. Thibaultstarzyk, P. A. Jacobs, *Nature* **1994**, *369*, 543.
- [160] B. Pugin, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1996**, *107*, 273.
- [161] R. Anwender, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 4419.
- [162] D. E. De Vos, M. Dams, B. F. Sels, P. A. Jacobs, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3615.
- [163] D. Brunel, *Microporous Mesoporous Mater.* **1999**, *27*, 329.
- [164] A. Sayari, S. Hamoudi, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3151.

- [165] C. Bianchini, D. G. Burnaby, J. Evans, P. Frediani, A. Meli, W. Oberhauser, R. Psaro, L. Sordelli, F. Vizza, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5961.
- [166] C. Bianchini, V. Dal Santo, A. Meli, W. Oberhauser, R. Psaro, F. Vizza, *Organometallics* **2000**, *19*, 2433.
- [167] S. S. Kim, W. Zhang, T. J. Pinnavaia, *Catal. Lett.* **1997**, *43*, 149.
- [168] H. P. Yiu, P. A. Wright, N. P. Botting, *Microporous Mesoporous Mater.* **2001**, *44-45*, 763.
- [169] H. P. Yiu, P. A. Wright, N. P. Botting, *J. Mol. Catal. B: Enzym.* **2001**, *15*, 81.
- [170] A. P. Wight, M. E. Davis, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3589.
- [171] D Das, J F Lee, S. Cheng, *Chem. Commun.* **2001**, 2178
- [172] D Das , J. F. Lee, S. Cheng, *J. Catal.* **2004**, *223*, 152.
- [173] V. Dufaud, M. E. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9403.
- [174] J. Weitkamp, M. Hunger, U. Ryma, *Microporous Mesoporous Mater.* **2001**, *48*, 255.
- [175] D. J. Macquarrie, R Maggi, A Mazzacani, G. Sartori, R. Sartorio, *Appl. Catal. A General* **2003**, *246*, 183.
- [176] A. Marteel, J. A. Davies, M. R. Mason, T. Tack, S. Bektsevic, M. A. Abraham, *Catal. Commun.* **2003**, *4*, 309.
- [177] M. L. Kantam, T. Bandyopadhyay, A. Rahman, N. M. Reddy, B. M. Choudary, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1998**, *133*, 293.
- [178] M. L. Kantam, A. Rahman, T. Bandyopadhyay, Y. Haritha, *Synth. Commun.* **1999**, *29*, 691.
- [179] S. G. Shyu, S. W. Cheng, D. L. Tzou, *Chem. Commun.* **1999**, 2337.
- [180] T. Joseph, S. S. Deshpande, S. B. Halligudi, A. Vinu, S. Ernst, M. Hartmann, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, *206*, 13.

- [181] S. L. Burkett, S. D. Sims, S. Mann, *Chem. Commun.* **1996**, 1367.
- [182] D. J. Macquarrie, *Chem. Commun.* **1996**, 1961.
- [183] M. H. Lim, C. F. Blanford, A. Stein, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4090.
- [184] L. Mercier, T. J. Pinnavaia, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 188.
- [185] C. E. Fowler, S. L. Burkett, S. Mann, *Chem. Commun.* **1997**, 1769
- [186] T Yokoi, H Yoshitake, T. Tatsumi, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 4536.
- [187] F. Cagnol, D. Grosso, C. Sanchez, *Chem. Commun.* **2004**, 1742.
- [188] R. J. P. Corriu, C. Hoarau, A. Mehdi, C. Reye, *Chem. Commun.* **2000**, 71.
- [189] D. J. Macquarrie, D. B. Jackson, *Chem. Commun.* **1997**, 1781.
- [190] D. J. Macquarrie, D. B. Jackson, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 1843
- [191] I. Díaz, C. Márquez-Alvarez , F. Mohino, J. Pérez-Pariente, E. Sastre, *J. Catal.* **2000**, *193*, 283.
- [192] M. H. Lim, C. F. Blanford, A. Stein, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 467.
- [193] D. Margolese, J. A. Melero, S. C. Christiansen, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 2448.
- [194] I. Díaz, C. Márquez-Alvarez , F. Mohino, J. Pérez-Pariente, E. Sastre, *J. Catal.* **2000**, *193*, 295.
- [195] C. M. Yang, B. Zibrowius, F. Schüth, *Chem. Commun.* **2003**, 1772
- [196] R. J. P. Corriu, A. Mehdi, C. Reye, C. Thieuleux, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 159.
- [197] M. Jia, A. Seifert, M. Berger, H. Giegengack, S. Schulze, W. R. Thiel, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 877.
- [198] D. A. Loy, K. J. Shea, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1431.
- [199] K. J. Shea, D. A. Loy, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3306.

- [200] T. Asefa, M. J. MacLachan, N. Coombs, G. A. Ozin, *Nature* **1999**, 402, 867.
- [201] S. Inagaki, S. Guan, Y. Fukushima, T. Ohsuna, O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 9611.
- [202] B. J. Melde, B. T. Holland, C. F. Blanford, A. Stein, *Chem. Mater.* **1999**, 11, 3302.
- [203] S. Guan, S. Inagaki, T. Ohsuna, O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 5660.
- [204] A. Sayari, S. Hamoudi, Y. Yang, I. L. Moudrakovski, J. R. Ripmeester, *Chem. Mater.* **2000**, 12, 3857.
- [205] C. Yoshina-Ishii, T. Asefa, N. Coombs, M. J. MacLachlan, G. A. Ozin, *Chem. Commun.* **1999**, 2539.
- [206] S. Inagaki, S. Guan, T. Ohsuna, O. Terasaki, *Nature* **2002**, 416, 304.
- [207] O. Muth, C. Schellbach, M. Fröba, *Chem. Commun.* **2002**, 2032.
- [208] W. P. Guo, J. Y. Park, M. O. Oh, H. W. Jeong, W. J. Cho, I. Kim, C. S. Ha, *Chem. Mater.* **2003**, 15, 2295.
- [209] X. Y. Bao, X. S. Zhao, X. Li, P. A. Chia, J. Li, *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 4684.
- [210] X. Y. Bao, X. S. Zhao, X. Li, J. Li, *Appl. Surf. Sci.* **2004**, 237, 380.
- [211] X. Y. Bao, X. S. Zhao, S. Z. Qiao, S. K. Bhatia, *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 16441.
- [212] Y. Goto, S. Inagaki, *Chem. Commun.* **2002**, 2410.
- [213] W. H. Wang, S. H. Xie, W. Z. Zhou, A. Sayari, *Chem. Mater.* **2004**, 16, 1756.
- [214] J. Morell, G. Wolter, M. Froba, *Chem. Mater.* **2005**, 17, 804.
- [215] M. C. Burleigh, M. A. Markowitz, M. S. Spector, B. P. Gaber, *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 9712.
- [216] M. Kuroki, T. Asefa, W. Whitnal, M. Kruk, C. Yoshina-Ishii, M. Jaroniec, G. A. Ozin, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 13886.

- [217] M. C. J. Burleigh, S.; Spector, M. S.; Thomas, C. W.; Markowitz, M. A.; Gaber, B. P., *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 3.
- [218] Q. H. Yang, J. Liu, J. Yang, M. P. Kapoor, S. Inagaki, C. Li, *J. Catal.* **2004**, 228, 265.
- [219] M. Alvaro, B. Ferrer, V. Fornes, H. Garcia, *Chem. Commun.* **2001**, 2546.
- [220] A. Domenech, M. Alvaro, B. Ferrer, H. Garcia, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 12781.
- [221] R. J. P. Corriu, A. Mehdi, C. Reye, C. Thieuleux, *Chem. Commun.* **2002**, 1382.
- [222] R. J. P. Corriu, A. Mehdi, C. Reye, C. Thieuleux, *Chem. Commun.* **2003**, 1564.
- [223] R. J. P. Corriu, A. Mehdi, C. Reye, C. Thieuleux, *New J. Chem.* **2003**, *27*, 905.
- [224] O. Olkhoviyk, M. Jaroniec, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 60.
- [225] M. Alvaro, M. Benitez, D. Das, B. Ferrer, H. Garcia, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 2222.
- [226] S. Hamoudi, S. Royer, S. Kaliaguine, *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *71*, 17.
- [227] M. P. Kapoor, A. Bhaumik, S. Inagaki, K. Kuraoka, T. Yazawa, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 3078.
- [228] A. Bhaumik, M. P. Kapoor, S. Inagaki, *Chem. Commun.* **2003**, 470.
- [229] V. Dufaud, F. Beauchesne, L. Bonneviot, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2005**, *44*, 3475.
- [230] C. Baleizão, B. Gigante, D. Das, M. Alvaro, H. Garcia, A. Corma, *Chem. Commun.* **2003**, 1860.
- [231] C. Baleizão, B. Gigante, D. Das, M. Álvaro, G. H. A. Corma, *J. Catal.* **2004**, 223, 106.
- [232] V. Dufaud-Niccolai, L. Bonneviot, *Multifunctionalized Mesostructured Porous Oxide*, **2006** (France), WO2006058995

CHAPITRE 3

METHODES EXPERIMENTALES

L'objet de ce chapitre est la description des procédures expérimentales qui nous ont permis de mener à bien la synthèse, la caractérisation et l'évaluation des performances catalytiques de nouveaux matériaux hybrides mésostructurés organoplatiniques – siliciques et des composés moléculaires et matériaux de référence. Après avoir donné les sources des matières premières utilisées, nous présenterons les techniques qui nous ont servi à caractériser nos matériaux et composés. Celles-ci seront brièvement introduites théoriquement si nécessaire avant d'en mettre en évidence l'intérêt pour notre étude. Ensuite, les protocoles mis en œuvre pour produire les matériaux nouveaux et ceux de référence seront détaillés. Enfin, nous détaillerons les tests catalytiques menés sur les matériaux.

3.1 Produits commerciaux et traitement

3.1.1 Solvants

Nous avons rassemblé dans le tableau 3. 1 les solvants utilisés dans ce projet. Nous indiquons également leur provenance et le séchage éventuel qu'ils ont subi. Après ce traitement, ils sont conservés dans un tube de Schlenk sous azote et sur tamis moléculaire 4 Å préalablement déshydraté à 400°C.

Tableau 3. 1 : solvants et méthodes de séchage utilisés.

Solvant	Provenance	Agent desséchant ou traitement ^a
Benzonitrile > 98%	Fluka	distillation tube à tube sous pression partielle
Toluène > 99,8%	SDS – CarloErba	P ₂ O ₅
Pentane 95%	SDS – CarloErba	P ₂ O ₅
Dichlorométhane > 99,95% contient un stabilisant (amylène ou éthanol)	SDS – CarloErba	CaH ₂
Acétone > 99,8%	SDS – CarloErba	CaSO ₄ ^b
Acétonitrile > 99,5%	SDS – CarloErba	P ₂ O ₅
Ethanol technique 96%	Elvetec Services	-
Ethanol absolu 100%	VWR	Mg(OEt) ₂ ^c
Méthanol absolu 100%	VWR	Mg(OMe) ₂ ^d
Eau purifiée	-	Déionisée par osmose inverse

a : méthode de séchage : mise à reflux pendant 2 jours sur l'agent desséchant approprié puis distillé.

b : après distillation, stocké dans un Schlenk sous azote sans tamis moléculaire afin de prévenir la réaction de condensation aldolique.

c : protocole de séchage de l'éthanol : des copeaux de magnésium (3 g/l) sont dispersés dans 50 ml d'éthanol absolu, auquel nous ajoutons quelques gouttes de diiode. Ceci permet de décaper la couche d'oxyde à la surface des copeaux, le solvant réagit alors avec le magnésium métallique pour former de l'éthoxyde de magnésium. Lorsque le dégagement d'hydrogène cesse, le reste du volume de solvant est versé, mis à reflux pendant 2 jours puis distillé.

d : le protocole de séchage du méthanol est identique à celui pour l'éthanol.

3.1.2 Réactifs

Les informations concernant les réactifs utilisés sont rassemblées dans le tableau 3. 2, où sont précisés leur provenance, pureté et éventuellement les observations concernant leur purification avant utilisation ou le stockage.

Tableau 3. 2 : réactifs utilisés.

Réactif	Provenance
Acide chlorhydrique en solution, 37%	Acros ou SDS – CarloErba
Bromure de cetyltriméthylammonium ou d'héxadécyltriméthylammonium (CTAB), > 99%	Acros
Chlorure d'étain(II) anhydre > 99%	Sigma Aldrich
Chlorure de platine(II), 98%	Alfa-Aesar
<i>cis</i> -Dichlorobis(triphénylphosphine)-platine(II), Pt 24.2% minimum	Alfa-Aesar
Dichloro(1,5-cyclooctadiène)platine(II), 99%	Alfa-Aesar
2-(diphénylphosphinoethyl)-triéthoxysilane, > 99% ^a	Gelest – ABCR
Ethylbenzène 99,8%	Acros
n-Nonane > 99%	Acros
Pluronic® P123, 99%	Sigma Aldrich
Styrène > 99%	Fluka
Tétraéthoxysilane ou tétraéthylorthosilicate (TEOS), 98%	Acros
<i>trans</i> -Dichlorobis(triphénylphosphine)-platine(II)	Sigma Aldrich
Triméthylchlorosilane (Me ₃ SiCl), > 99%	Sigma Aldrich

a : transféré dans un tube de Schlenk sous azote contenant du tamis moléculaire puis dégazé sous vide pendant 1 heure à température ambiante.

3.1.3 Gaz

Dans le tableau 3. 3 sont rassemblées les spécifications des gaz que nous utilisons dans cette étude.

Tableau 3. 3 : gaz utilisés.

Nature du gaz	Qualité	Provenance	Utilisation	Traitement
Azote	U	Air Liquide	Montages de synthèse	Filtration sur cartouche multifonctions : déshydratation, désoxygénation, déshydrocarburation
			Montage d'hydrogénation	Aucun
			Alimentation GC	Filtration sur cartouches : désoxygénation, déshydratation
			Alimentation ATG	Aucun
Hydrogène	U	Air Liquide	Montage d'hydrogénation	Aucun
			Alimentation GC	Filtration sur cartouche : déshydrocarburation
Air	Industriel	Air Liquide	Alimentation GC	Filtration sur cartouche : déshydrocarburation
			Alimentation ATG	Aucun

3.2 Techniques de caractérisation

3.2.1 Introduction

Les composés moléculaires et les matériaux hybrides organométalliques – inorganiques qui sont préparés dans le cadre de ce projet sont caractérisés de manière très approfondie. Pour cela, une combinaison de techniques physico-chimiques et spectroscopiques complémentaires est employée.

Pour les matériaux, les techniques se divisent selon trois domaines. Le premier concerne la détermination des structures et des textures des solides. La diffraction des rayons X (DRX) nous renseigne sur la mésosstructuration et la porosimétrie à l'azote à 77 K (BET) nous informe sur les paramètres de texture des solides. Le deuxième domaine regroupe les analyses élémentaires et thermogravimétriques, qui permettent de quantifier les groupements constituant les matériaux. Enfin, le troisième domaine concerne les techniques dédiées à l'examen du site métallique immobilisé au sein des matériaux, et regroupe les spectroscopies de résonance magnétique nucléaire à l'état solide (^{31}P , ^{13}C et ^{29}Si) et d'absorption X (EXAFS).

Les outils de caractérisation des complexes moléculaires sont l'analyse élémentaire et la spectroscopie EXAFS ainsi que la spectroscopie spécifique de RMN liquide des noyaux phosphore (^{31}P), carbone (^{13}C) et proton (^1H).

3.2.2 Diffraction des rayons X sur poudres

Cette technique non destructive pour l'échantillon est basée sur la diffraction d'un faisceau monochromatique de rayons X par les plans réticulaires dans un solide ordonné (figure 3.1). La loi de Bragg établit que l'on peut relier une distance inter-réticulaire à l'angle d'incidence du faisceau, selon l'équation suivante : $2d \sin \theta = n\lambda$, où d représente la distance entre deux plans réticulaires indexés dans le système de Miller (hkl), n l'ordre de diffraction, λ la longueur d'onde du faisceau entrant et θ , l'angle d'incidence.

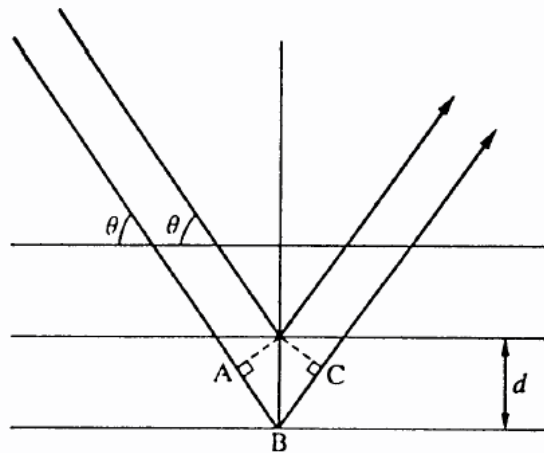


Figure 3. 1 : diffraction des rayons-X sur deux plans réticulaires.

Les données ont été collectées sur un diffractomètre Bruker D5005 en utilisant la raie $K\alpha$ du cuivre ($\lambda = 0,154184$ nm) à une puissance de 50 kV – 35 mA. Les échantillons sont au préalable broyés finement avant d'être déposés en couche mince (1 mm) sur le support PVC et recouverts d'une lame de verre. Le balayage est effectué entre 1 et 10 degrés en 2θ pour un matériau de type PMOS, et de 0,7 à 3 degrés pour les matériaux de type SBA-15, avec un pas de $0,020^\circ$ et un temps d'acquisition à chaque pas de 10 secondes.

Dans les matériaux étudiés ici, les murs sont constitués majoritairement de silice amorphe, il n'y a donc pas de diffraction aux angles supérieurs à 10° (2θ). La figure de diffraction aux petits angles permet de vérifier l'arrangement 2D hexagonal des pores (groupe de symétrie $p6mm$) ; l'intensité et la largeur des pics caractérisent la cristallinité (taille des domaines diffractants). La position du pic le plus intense correspond à la diffraction provoquée par le plan réticulaire (100), et il est possible de calculer à partir de la formule de Bragg et des critères géométriques de la maille cristalline la distance entre les centres des pores. Celle-ci est reliée à la distance inter-réticulaire entre les plans (100) par un facteur $2/\sqrt{3}$. La figure 3. 2 schématise l'arrangement des canaux et permet de rendre compte de la relation entre la distance inter-réticulaire (100) et celle entre centres de pores.

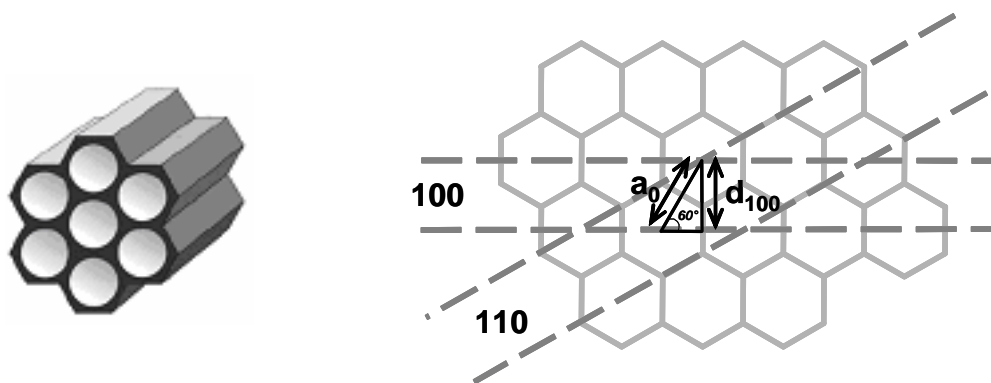


Figure 3. 2 : schématisation de l'arrangement des pores.

En combinaison avec les données fournies par la porosimétrie (BET – voir ci-après), il est possible d'évaluer l'épaisseur des murs.

3.2.3. Porosimétrie par adsorption – désorption d'azote à 77 K (analyse BET)

Les isothermes d'adsorption – désorption d'azote à 77 K permettent de caractériser les propriétés texturales des matériaux hybrides, c'est-à-dire la taille des pores, la surface spécifique et le volume poreux.

Les mesures sont effectuées sur un appareil Micrometrics ASAP 2010 M du service analytique de l'Institut de Recherches sur la Catalyse de Villeurbanne. Les échantillons de catalyseur, de masse connue (environ 50,0 mg), sont placés dans une cellule et sont soumis, préalablement à la mesure, à une température de 170°C jusqu'à une pression résiduelle d'environ 10^{-5} torr, dans le but de retirer tout contaminant (eau et gaz adsorbés, ...) pouvant gêner la mesure. La cellule est ensuite plongée dans l'azote liquide et l'analyse est lancée, la procédure d'acquisition et de calcul étant automatisée.

Les matériaux montrent une isotherme de type IV dans la classification de Brunauer [1]. La figure 3. 3 présente une isotherme typique pour un matériau hybride de type SBA-15.

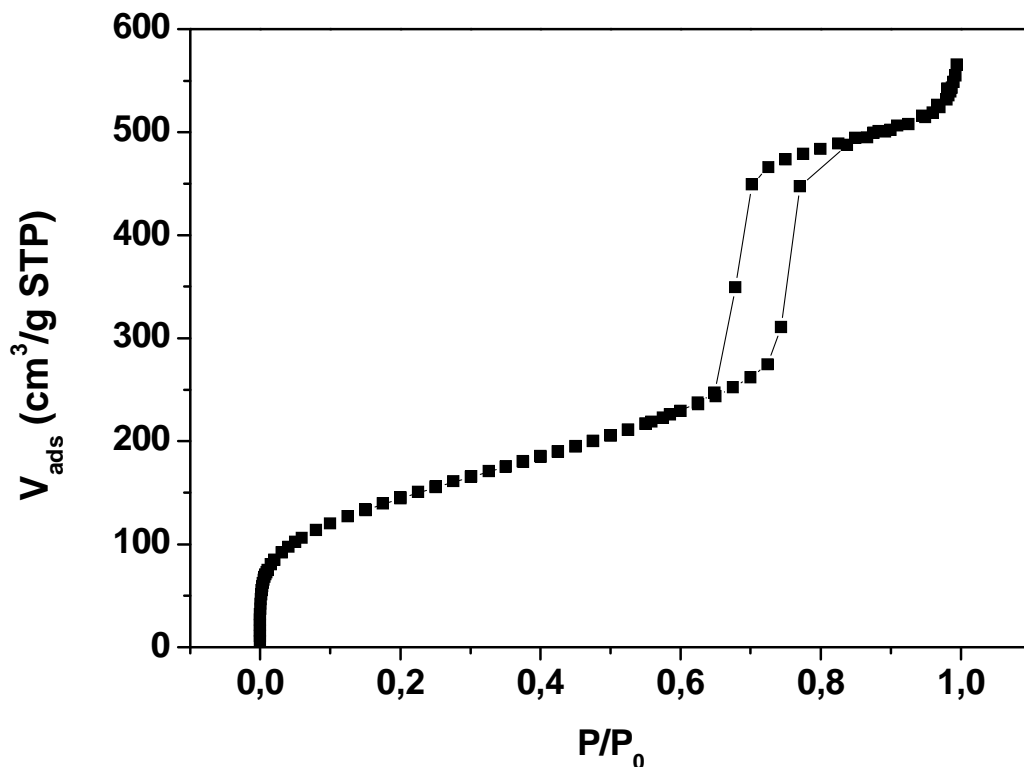


Figure 3. 3 : isotherme d'adsorption – désorption d'azote à 77 K typique pour un matériau silicique mésoporeux de type SBA-15

Cette isotherme comprend différentes zones de pression partielle correspondant aux phénomènes suivants :

- Pour $P/P_0 < 0,6$, nous avons une adsorption mono-multicouche sur la totalité de la surface du matériau. Par extrapolation nous avons accès à la surface spécifique. Notons que le remplissage des micropores se produit à des pressions partielles faibles ($< 0,05$) et ne s'effectue pas par adsorption mono-multicouche, ce qui rend impossible la mesure de la surface dans cette zone.
- Pour $0,6 < P/P_0 < 0,8$, le remplissage des pores a lieu par condensation capillaire. Puisque l'ensemble des pores d'un même diamètre se remplit à la même pression, une

distribution étroite des tailles de pores résulte en une marche abrupte. La position de cette marche nous renseigne sur la taille des pores.

- Pour $0,8 < P/P_0 < 0,95$, l'adsorption se poursuit sur la surface externe.
- Pour $P/P_0 > 0,95$, nous assistons au remplissage de la porosité intraparticulaire.

En renversant le processus d'adsorption, c'est-à-dire en retirant un volume connu de gaz pas à pas, les isothermes de désorption sont générées selon un mécanisme différent dit par retrait du ménisque. Les isothermes d'adsorption et de désorption ne se recouvrant que rarement, l'hystérèse qui en résulte peut être reliée à certaines caractéristiques de la forme des pores.

La théorie formulée par Brunauer, Emmet et Teller en 1938 formalise les phénomènes d'adsorption multicouches sur une surface ^[2]. Il en résulte l'équation BET :

$$\frac{P/P_0}{V_{ads}(1-P/P_0)} = 1/V_m C_{BET} + (C_{BET} - 1) / V_m C_{BET} \times P/P_0$$

où V_m est le volume de la monocouche et C_{BET} le coefficient qui est approximé par l'équation :

$$C_{BET} = e^{\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right)}$$

où E_1 est l'énergie d'adsorption de la première couche et E_L , l'énergie des suivantes assimilée à celle de liquéfaction de l'azote. La surface spécifique et le paramètre C_{BET} peuvent se déduire des isothermes d'adsorption en traçant

$$\frac{P/P_0}{V_{ads}(1-P/P_0)} = f(P/P_0)$$

et en extrayant la valeur de la pente et l'ordonnée à l'origine (pour $0,1 < P/P_0 < 0,3$, la zone de validité de l'équation étant limitée à l'adsorption multicouches). La surface spécifique se calcule à partir du volume de la monocouche par l'équation

$$S_{BET} = V_m A_m N_A / V_{N_2}$$

où V_{N_2} est le volume molaire de l'azote, N_A le nombre d'Avogadro et A_m la surface recouverte par une molécule d'azote ($16,27 \text{ \AA}^2$). Le paramètre C_{BET} permet quant à lui de quantifier l'interaction qui existe entre l'azote et la surface, puisqu'il dépend de l'énergie d'adsorption de l'azote. Ainsi, une valeur de 100 à 150 représentera une surface hydrophile, tandis qu'une valeur basse de 10 à 30 reflétera plutôt une surface hydrophobe.

Le calcul des tailles de pores s'effectue soit par la méthode de Barret, Joyner et Halenda (BJH) [3], qui ont affiné le modèle de Kelvin ($\ln(P/P_0) = -(2\gamma_M \cos \theta / rRT)$) qui quantifie, la proportionnalité entre la pression de gaz résiduelle P/P_0 et la taille r des capillaires capables de condenser le gaz, cependant sans tenir compte du film d'azote déjà présent. Le modèle BJH sous-estime néanmoins encore le diamètre des pores car il ne tient pas compte des interactions entre molécules adsorbées et parois du pore, ni des effets de courbure [4].

La théorie de Broekhoff et de Boer (BdB) calcule la taille des pores en fonction de la position de la marche [5]. Ils ont en effet défini une épaisseur d'équilibre de la couche adsorbée en tenant compte de la courbure du pore, ainsi qu'ajouté un terme de variation d'enthalpie du système pour refléter l'ajout de molécules de liquide. Les valeurs calculées sont en accord avec la méthode géométrique et $4V/S$ [4]. La modélisation BdB sera utilisée par défaut pour le calcul des diamètres de pores dans les matériaux hybrides.

3.2.4 Analyse élémentaire

Cette technique de dosage permet de déterminer les teneurs massiques en éléments dans les matériaux et espèces moléculaires. Les analyses ont été réalisées par des services spécialisés à l'Institut de la Recherche sur la Catalyse (IRC), à Villeurbanne ou bien au Service Central des Analyses (SCA) à Solaize. Dans tous les cas, les échantillons subissent d'abord une minéralisation complète en solution aqueuse, via une attaque acide oxydante à chaud (en présence d'acide fluorhydrique pour dissoudre la silice dans le cas des matériaux). Le dosage en lui-même est ensuite effectué soit sur un appareil à émission atomique à plasma et couplage inductif (Spectro ICP Spectroflamme-D), ou à absorption atomique (Perkin Elmer M1100).

Nous cherchons à doser les éléments phosphore, platine et chlore, et s'il y a lieu, étain et silicium. Les résultats sont réceptionnés sous la forme de teneurs massiques en éléments et sont présentés sous forme de rapports molaires qui sont comparées aux valeurs attendues lors de la synthèse. Les précisions des analyses sont de l'ordre de 0,5% relatif pour tous les éléments, sauf le carbone, où la précision est de 0,3% absolu.

3.2.5 Thermogravimétrie (ATG)

Les appareils d'analyse thermogravimétrique (thermobalances) mesurent de manière très précise la variation de masse d'un échantillon subissant une montée en température dans une atmosphère contrôlée.

Nous utilisons un appareil Netzsch STA 409 PC dans lequel 5 à 10 mg de solide sont placés dans un creuset en alumine préalablement calciné. L'ensemble est ensuite enfermé dans un four et est soumis à un balayage de gaz à un débit de 30 ml/min constitué de 25 ml/min d'air sec et 5 ml/min d'azote (nécessaire pour protéger la balance) pendant une montée en température de 10°C/min entre la température ambiante et 1000°C. La perte de masse qui est enregistrée est corrigée par une ligne de base préalablement obtenue par mesure sur un creuset vide afin de s'affranchir des artefacts de l'instrumentation.

Un thermogramme typique de matériau de type PMOS est donné dans la figure 3.4 qui suit.

La première zone (20 à 200°C environ) correspond à la déshydratation de l'échantillon. La seconde (200 à 630°C) montre la combustion des composantes organiques du matériau et au-delà de 630°C, il s'agit de la perte de masse due à la déshydroxylation des silanols résiduels.

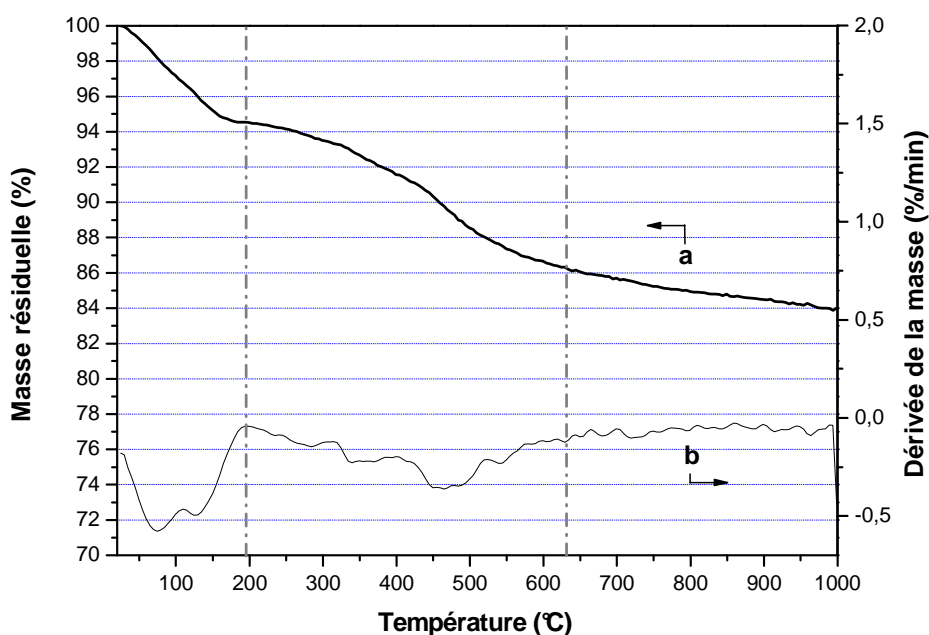
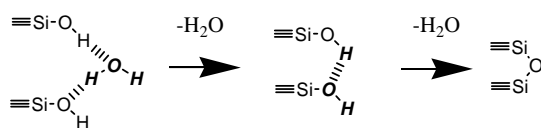


Figure 3. 4 : thermogramme typique d'un matériau hybride de type PMOS. a : variation de la masse ; b : dérivée de la variation de masse.

Les phénomènes de déshydratation et de déshydroxylation correspondent à la perte de molécules d'eau. Dans le premier cas, la molécule est physisorbée à la surface, dans le second elle est formée par la condensation de deux silanols pour former une liaison siloxane, selon le schéma suivant :



Cette technique nous permet d'apprécier qualitativement l'hydrophobicité du matériau via la déshydratation à basse température. Et, en combinaison avec les teneurs données en analyse élémentaire, il est possible de calculer les rendements de synthèse en silicium et par la suite de déterminer quantitativement les composants des matériaux.

Comme nous le verrons dans la section 3.3 de ce chapitre, les deux types de matériaux présentés ici (PMOS et SBA-15) sont obtenus de manière différente. Ils sont cependant composés de constituants identiques : de la silice inorganique issue d'un précurseur

alcoxysilane, des complexes de platine dont les ligands portent entre autres du carbone et du silicium et des groupements triméthylsilyles contenant aussi du carbone et du silicium. Les calculs se basent sur les hypothèses suivantes :

- Les matériaux hybrides portés à 1000°C en fin d'analyse thermogravimétrique ne sont constitués que de silice pure. En effet, les groupements organiques ont été brûlés et il ne reste que des espèces de platine dont nous négligerons la contribution car elle est faible (d'après la teneur en platine initiale ne dépassant jamais 2,5% en masse).
- Les ligands phosphines silylées des complexes moléculaires immobilisés sont considérés comme reliés au réseau de silice en moyenne par deux liaisons covalentes Si-O-Si pour chaque atome de silicium. Il reste donc des carbones portés par un groupe éthoxy après immobilisation. Ceci est en accord avec les observations déjà effectuées dans notre groupe [6].
- Pour les matériaux de type PMOS uniquement, les carbones et siliciums des groupes triméthylsilyle (SiMe_3) sont en proportions identiques que les solides contiennent ou non les fonctions organoplatiniques.
- Pour les matériaux de type SBA-15, la contribution des groupes triméthylsilyles sera déterminée par la différence de comportement thermogravimétrique entre le matériau avant et après greffage de ceux-ci, (réaction appelée silylation) tel que détaillé dans le paragraphe suivant.

Comme nous le verrons dans le chapitre 4, l'observation des courbes de thermogravimétrie entre 25 et 200°C montre, pour les matériaux de type SBA-15, une différence de perte massique marquée avant et après silylation, qui est le fait majoritairement de la présence d'eau adsorbée. Nous pouvons supposer qu'à 200°C, tous les volatils sont désorbés et que les fonctions organiques greffées n'ont pas commencé à se décomposer. Ainsi, la différence de masse entre 200 et 1000°C (perte au feu), déduite des deux thermogrammes, ne sera due qu'à la décomposition thermique des groupes SiMe_3 .

Le rapport molaire du silicium des SiMe_3 (Si_{TMS}) sur le total du silicium (Si_{total}) se calcule à partir de la perte de masse engendrée par la décomposition thermique des SiMe_3 . Pour cela, nous utilisons le fait que la transformation de 1 mole de $\text{SiO}_{3/2}\text{-O-Si(CH}_3)_3$ en 2 moles de SiO_2 s'accompagne d'une perte massique de 21 g / mol. La contribution molaire des SiMe_3 est donc proportionnelle à la masse de siliciums de type TMS divisé par 21, tandis que la

contribution molaire du résidu est proportionnelle à la masse de silice finale divisée par 60. Le rapport molaire du silicium des TMS sur le total du silicium se décrit donc par l'équation :

$$\frac{\text{Si}_{TMS}}{\text{Si}_{total}} = \frac{m_{TMS}}{m_{finale}} \times \frac{60}{21}$$

Ainsi, entre 200 et 1000°C, la connaissance de la masse finale par thermogravimétrie et de la masse des groupes SiMe₃ introduits permet de déduire les contributions molaires de ces derniers. Les résultats figurent dans le chapitre 4.

3.2.6 Résonance magnétique nucléaire à l'état solide

La RMN à l'état solide est une technique de détermination structurale à l'échelle atomique, à l'instar de la RMN liquide, mais qui s'applique à des composés qui ne peuvent être solubilisés.

Les deux techniques que nous allons utiliser pour obtenir des spectres interprétables en termes de déplacements chimiques sont la rotation à l'angle magique (MAS) combinée à la polarisation croisée (CP). La première permet de supprimer les interactions dipolaires anisotropiques en faisant tourner rapidement le rotor contenant l'échantillon autour d'un axe incliné de 54,74° par rapport à celui du champ magnétique continu. La deuxième utilise une séquence de radiofréquences qui consiste à polariser des noyaux à spin abondants (typiquement ¹H) puis à transférer cette polarisation aux noyaux à spin dilués comme le ¹³C. Ceci a pour effet d'augmenter fortement le rapport signal sur bruit, mais les spectres ainsi obtenus présentent des pics dont l'intensité dépend de l'efficacité de ce transfert, et ne sont donc pas quantitatifs.

Les appareils de RMN solide utilisés ici sont un modèle Bruker DSXv400 ou bien un Bruker DSX 300, respectivement localisés dans des services spécialisés de l'Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Ecole de Chimie, Physique et Electronique de Lyon, situés à Villeurbanne.

Les noyaux auxquels nous nous intéressons sont le phosphore, le carbone et le silicium. Les conditions d'acquisition sont détaillées dans le tableau 3. 4 :

Tableau 3. 4 : conditions d'acquisition en RMN à l'état solide.

Paramètres	Noyaux et appareils				
	³¹ P		¹³ C	²⁹ Si	
	DSX 400	DSX 300	DSX 400	DSX 400	DSX 300
Fréquence de résonance (MHz)	162	120	101	79,5	59,6
Vitesse de rotation du rotor en zircone (kHz)	10	10	5	5	5
Taille du rotor (mm)	4	4	7	7	4
Références (externes)	H ₃ PO ₄		SiMe ₄	SiMe ₄	
Temps de répétition (s)	30	8	4	4	2
Temps de contact CPMAS (ms)	-	2	5	5	5

La RMN du phosphore est une technique de choix qui nous renseigne sur la coordination des ligands phosphine au métal et leur stéréochimie. Elle permet notamment de distinguer l'isomère *cis* de l'isomère *trans* dans le complexe à géométrie plan-carré en présence. Il est possible aussi de discerner les phosphores appartenants au complexe lui-même des éventuelles espèces décoordonnées (R₃P) ou oxydées (R₃P=O).

La RMN du carbone permet de vérifier si l'intégrité du précurseur moléculaire utilisé (ligands organiques) a été maintenue. Enfin, la RMN du silicium met en évidence la nature du lien qui s'établit entre les ligands des complexes et la matrice de silice.

3.2.7 Résonance magnétique nucléaire à l'état liquide

Cette technique est spécifique aux complexes moléculaires solubles. Nous avons utilisé deux appareils. Le premier est un spectromètre Bruker AM 250, dont les fréquences de résonance pour le proton ¹H, le carbone ¹³C et le phosphore ³¹P sont de 250, 62,9 et 100,5 MHz respectivement. Le deuxième est un modèle Bruker Avance 200 équipé d'un contrôleur de température réglé à 300 K. Les fréquences de résonance pour les noyaux précédemment cités sont de 200, 50,3 et 81 MHz respectivement. Les acquisitions en

carbone et en phosphore sont découplées proton, et nous utilisons un temps de relaxation de 3 à 4 secondes pour le phosphore. Les déplacements chimiques (δ , ppm) sont référencés par rapport au tétraméthylsilane pour le proton et le carbone, et par rapport à l'acide phosphorique H_3PO_4 80% pour le phosphore (références externes).

L'utilité de la RMN du phosphore est la même que pour les matériaux, comme nous l'avons mentionné précédemment. Dans le cas des complexes moléculaires composés de ligands phosphines silylées comme c'est le cas ici, celles du carbone et du proton sont particulièrement intéressantes. Les groupements éthoxysilane peuvent en effet facilement s'hydrolyser en présence d'eau et d'un acide ou d'une base. Pour cette raison les réactions impliquant ces phosphines se déroulent en milieu anhydre et inerte. L'existence des réactions indésirables ou la présence de produits de dégradation se contrôle par RMN.

3.2.8 Spectroscopie d'absorption des rayons X (EXAFS)

3.2.8.1 Principe, fonctionnement et prise de données

Cette technique spectroscopique très pointue est basée sur l'absorption de photons X dans un domaine d'énergie englobant le seuil d'un élément présent dans l'échantillon. Macroscopiquement, le phénomène obéit à la loi de Beer-Lambert, à l'image de tout rayonnement électromagnétique traversant un milieu absorbant. A l'échelle microscopique, au-delà de l'énergie de seuil d'absorption de l'élément analysé, un photon incident est capable d'éjecter un photoélectron vers le continuum, l'onde électronique sortante peut alors interférer avec celles réfléchies par les atomes voisins. Ces interférences se traduisent par la présence d'oscillations qui s'étendent sur environ 1000 eV après le seuil.

L'étude microscopique des phénomènes de propagation d'une onde sphérique rencontrant un potentiel rétrodiffuseur permet d'aboutir à l'équation suivante décrivant la fonction d'interférence :

$$\chi(k) = \underbrace{\sum_{j=1}^N \frac{N_j}{kR_j^2}}_{(2)} \underbrace{|F^{\text{eff}}(R_j, k)|}_{(3)} \underbrace{\exp(-2R_j/\lambda)}_{(3)} \underbrace{\exp(-2k^2\sigma_j^2)}_{(4)} \underbrace{\sin[2kR_j + \Phi_{ij}^{\text{eff}}(R_j, k)]}_{(5)}$$

où i est l'atome absorbeur, j l'un de ses voisins diffuseur, λ le libre parcours moyen du photoélectron, k le nombre d'onde, N le nombre de voisins, R leur distance à l'atome absorbeur et σ^2 le facteur de Debye-Waller (D-W). Les termes de l'équation se décrivent comme suit :

(1) est un facteur d'amplitude, grandeur atomique liée à la nature de l'atome j et du seuil d'absorption considéré (K, LI, LII, ...) ;

(2) est un terme d'amplitude, où la fonction F^{eff} décrit l'amplitude effective de rétrodiffusion de l'atome j ;

(3) est un terme d'atténuation rendant compte du libre parcours moyen du photoélectron ;

(4) est un terme d'atténuation rendant compte du désordre structural et thermique relatif à la paire $i - j$;

(5) est le terme de déphasage, où la fonction Φ^{eff} décrit la phase effective de rétrodiffusion de l'atome j .

L'analyse fine de ces oscillations permet donc de sonder la géométrie du solide dans les trois dimensions autour de l'atome absorbeur, c'est à dire d'avoir accès aux distances interatomiques, aux nombres de coordination, aux angles entre liaisons chimiques, aux polyèdres de coordination et à la structure électronique.

Les flux de photons X requis pour mesurer l'absorption nécessitent un rayonnement synchrotron. Les échantillons ont donc été analysés sur les lignes BM 25 et BM 30B de l'European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) à Grenoble. Les lignes sont équipées respectivement de monochromateurs en silicium (220) et (111) et les mesures sont effectuées en transmission uniquement sur la première tandis que le signal de fluorescence est enregistré simultanément sur la deuxième.

Les spectres ont été enregistrés au seuil LIII de Platine (11 564 eV) entre 11460 et 12420 eV et au seuil K de l'étain (29 200 eV) entre 29000 et 30 060 eV. Les fichiers contiennent toutes les données d'enregistrement, en particulier le pas d'avancement en énergie et le temps d'accumulation à chaque point de mesure. L'allure de ces fichiers est donnée en annexe B, partie 1.

Les échantillons se présentent sous la forme de poudres stables à l'air. Nous avons placé les solides en les tassant dans un porte échantillon dont les ouvertures traversées par le faisceau sont fermées par deux feuilles de Kapton®, polymère fluoré transparents aux rayons X. Dans certains cas, et en particulier pour les mesures en fluorescence, il a été préférable de fabriquer des pastilles, en diluant si nécessaire les échantillons dans le nitrure de bore, substance absorbant très peu les rayons X.

Cette technique présente un intérêt évident pour l'étude des sites catalytiques supportés sur silice. En effet, les études au seuil du platine permettent de vérifier si l'intégrité du site de coordination du complexe a été préservée lors de l'étape d'incorporation dans – ou de greffage sur – la silice. Les études au seuil de l'étain permettent, de concert avec celles au seuil du platine, de vérifier si la réaction attendue d'insertion de l'étain dans une des liaisons Pt-Cl a bien eu lieu, à l'instar des espèces moléculaires de référence de notre étude. Quelques structures cristallines d'espèces moléculaires, issues d'études de diffraction de rayons X, sont également disponibles [7]. Les spectres EXAFS expérimentaux obtenus à l'ESRF (matériaux hybrides et complexes moléculaires) sont donc comparés aux spectres simulés pour ces composés documentés. Ces données d'acquisition se présentent sous la forme de courbes d'absorption en fonction de l'énergie incidente et sont traitées avec les logiciels EXAFS2000 et EXAFS98. Les simulations du signal EXAFS sont réalisées à partir de la suite de programmes « RoundMidnight » développée par Alain Michalowicz [8, 9].

Dans cette section, nous allons dans un premier temps décrire la méthode d'extraction des signaux EXAFS à partir des données brutes, la façon d'évaluer la précision en fonction du bruit et le choix des zones retenues pour la simulation. Le programme calcule un spectre EXAFS théorique permettant, à partir des termes 2, 4 et 5 de la formule générale de l'EXAFS, d'accéder aux valeurs de facteur Debye-Waller, à la nature et au nombre de voisins et à leurs distances de l'atome absorbeur. Notre approche est validée par l'étude de composés modèles dans ce chapitre. L'étude des complexes immobilisés dans les matériaux fait l'objet d'une partie dédiée au chapitre 4.

3.2.8.2 Extraction du signal EXAFS

Il s'agit d'abord de choisir une énergie arbitraire de seuil E_0 prise systématiquement au milieu du saut d'absorption de seuil, soit à 11561 eV pour les spectres au seuil du platine et à 29 202 eV au seuil de l'étain. L'absorption de l'échantillon avant le seuil, $\mu_{\text{préseuil}}(E)$, est simulée par une droite calculée sur les 10 premiers points du spectre. La valeur moyenne d'absorption au-dessus du seuil, $\mu_{\text{postseuil}}(E)$, est simulée dans une première étape par un polynôme de degré 5 passant autant que possible au milieu des oscillations EXAFS. La hauteur de seuil $\Delta\mu_{\text{seuil}}$ est alors donnée par $\mu_{\text{postseuil}}(E_0) - \mu_{\text{préseuil}}(E_0)$. Pour obtenir un signal EXAFS de bonne qualité et en particulier pour corriger la simulation polynomiale imparfaite aux deux extrémités, un affinement de $\mu_{\text{postseuil}}(E)$ est réalisé à l'aide de fonctions de type *spline* à 4 ou 5 segments. Le signal EXAFS en lui-même, $\chi(E)$, est alors extrait de la courbe d'absorption $\mu(E)$ en soustrayant $\mu_{\text{postseuil}}$ puis en divisant par $\Delta\mu_{\text{seuil}}$. Ce signal est ensuite exprimé non plus en énergie mais en nombre d'onde k (\AA^{-1}), plus couramment dénommé *l'espace des k*, où $k = \sqrt{2m(E - E_0)/\hbar^2}$. Ce signal peut alors subir une transformée de Fourier permettant de représenter le signal dans *l'espace des R*.

En fait, le choix du polynôme et de la fonction *spline* nécessite des ajustements des points d'ancrage de ces fonctions, du degré de polynôme et de la définition des segments. Elle se fait de façon empirique par essai et erreur en examinant la transformée de Fourier du signal, où il s'agit de minimiser le pic à basse fréquence à gauche du pic premier le plus intense sans en altérer l'intensité. Cette optimisation dépend fortement de la qualité de l'enregistrement des données et du degré de dilution des éléments dans la matrice, ce qui peut rendre cette étape délicate.

Un polynôme de degré 3 ou 4 peut suffire pour traiter l'ensemble du domaine EXAFS dans le cas d'un composé moléculaire contenant de l'ordre de 10% massique en élément absorbeur. Par opposition, pour les catalyseurs hétérogènes contenant au plus 2% en masse de platine ou d'étain, il a fallu systématiquement avoir recours à un polynôme de degré 4 à 5 et à 5 segments pour la fonction *spline*.

La figure 3. 5 illustre les différentes étapes de traitement du signal sur un exemple. Il s'agit du traitement effectué sur l'un des quatre signaux de transmission enregistré au seuil LIII du platine sur le matériau hybride Pt@PMOS-19 (voir après, en section 3.3.2.2). Notons

que le préseuil est bien simulé par une droite (ligne pointillée, figure 3. 5 a). C'est en fait le cas de tous nos échantillons, y compris au seuil K de l'étain. L'étape suivante illustre le résultat de la correction de l'absorption atomique par un polynôme de degré 5, affiné au-delà du seuil en utilisant une fonction de *spline* à 5 segments égaux après soustraction de la contribution du préseuil (ligne pointillée, figure 3. 5 b et c). La figure 3. 5 c illustre plus particulièrement la région du saut de seuil et la manière dont le choix de E_0 a été effectué. La hauteur du seuil est prise entre la ligne pointillée et l'axe des abscisses à la valeur correspondant à E_0 . Le petit décrochement de la ligne pointillée vers 11.575 keV correspond en fait au raccordement discontinu du polynôme de degré 5 à gauche et la fonction *spline* qui le remplace à droite et qui sert à l'extraction du signal EXAFS (figure 3. 5 d). Remarquons la forme complexe de la courbe aux grandes énergies (insert, figure 3. 5 b). La fonction *spline* a pour rôle de passer au milieu des oscillations du signal d'absorption, même les plus faibles. Le spectre EXAFS extrait entre 2,2 et 14,36 Å⁻¹ atteste à posteriori de l'efficacité de cette fonction (figure 3. 5 d). Notons qu'au-dessus de $k = 12$, le signal EXAFS expérimental s'affaïsse notablement. Le module de la transformée de Fourier, $F(R)$, montre dans l'espace des R une très faible intensité en dessous de 1 Å (figure 3. 5 e). Finalement, le signal EXAFS est principalement constitué d'un pic situé à environ 2 Å et de quelques pics secondaires jusqu'à 5 Å environ. Au-delà, il s'agit essentiellement de bruit qui sera évalué par une transformée de Fourier inverse de la région 5,15- 10 Å (figure 3. 6 f).

Les opérations successives décrites précédemment sont effectuées sur chaque spectre d'absorption avant le calcul du signal EXAFS moyen. L'échantillon Pt@PMOS-19 est caractéristique de l'ensemble des données des échantillons que nous avons recueilli et a fait l'objet de l'enregistrement de quatre spectres. Le signal moyen est calculé à partir des signaux EXAFS individuel qui sont examinés un à un. Certains peuvent être écartés lorsqu'il y a des artefacts comme un décrochement de la source de rayons X ou tout autre problème de prise de données.

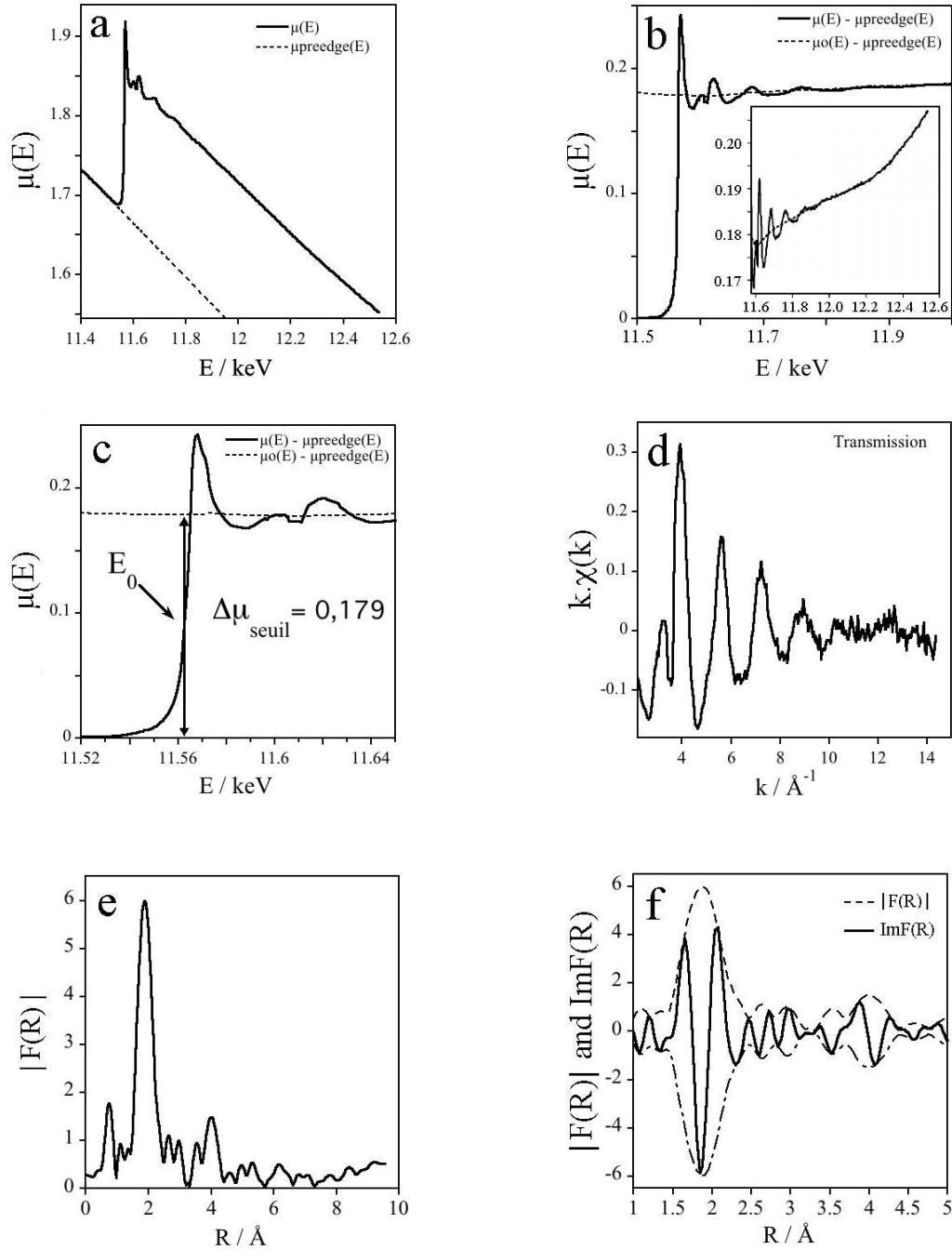


Figure 3. 5 : exemple d'extraction du signal EXAFS, $\chi(k)$, des données absorption X au seuil LIII du platine pour le matériau Pt@PMOS-19. a : détermination de $\mu_{\text{préseuil}}$; b : détermination du polynôme et de la fonction *spline* ; c : détermination de E_0 et du saut de seuil $\Delta\mu_0$; d : extraction du signal EXAFS pondéré en k ; e : module de la transformée ; f : Partie réelle (----) et imaginaire (—) de la transformée de Fourier dans la zone 1 à 5 \AA .

3.2.8.3 Préparation du signal EXAFS pour la simulation des spectres

3.2.8.3.1 Estimation du bruit du signal EXAFS

L'évaluation du bruit n'est pas une opération immédiate puisque le signal correspond à la superposition d'oscillations amorties sur un domaine fini en énergie ou dans l'espace des k . La méthode que nous avons retenue repose sur l'analyse Fourier du bruit où celui-ci est considéré comme une contribution haute fréquence du signal. Il s'agit donc de déterminer à partir de quelle fréquence les oscillations ne correspondent plus à un signal EXAFS. Ceci est effectué à partir de nos composés modèles $\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, $\text{Pt}(\text{Cl})(\text{SnCl}_3)(\text{PPh}_3)_2$, $\text{Pt}(\text{acac})_2$, SnCl_2 , etc. où nous observons qu'il n'y a plus rien de significatif au-delà de 4 à 5 Å. Dans la suite notamment l'exemple du matériau Pt@PMOS-19, une valeur limite de 5,15 Å est systématiquement adoptée pour calculer le bruit (figure 3. 6 c et d). La partie du signal au-dessus de cette valeur est alors re-transposée dans l'espace des k par transformation de Fourier inverse (figure 3. 6 f). Le spectre obtenu est un signal de haute fréquence oscillant autour de zéro qui porte sur l'ensemble du domaine du spectre EXAFS. Son intensité ε est calculée à partir de la moyenne de la valeur absolue en chaque point selon l'équation :

$$\varepsilon = \sqrt{\sum_{i=0}^N \varepsilon_i^2 / N}.$$

Cette méthode a l'inconvénient d'ignorer le bruit contenu dans le signal entre 0 et 5,15 Å et sous-estime donc celui-ci. Cependant en considérant la hauteur du bruit comme constante sur l'ensemble du spectre de transformée de Fourier, en multipliant par 2 la valeur calculée nous arrivons à une bonne estimation du bruit, qui sera appelée $\varepsilon_{\text{moyen}}$. Dans le cas des signaux du matériau Pt@PMOS-19 illustré en figure 3. 6, cela donne un bruit d'intensité respective de 0,013 et 0,008 pour les signaux de transmission et de fluorescence. Ce bruit est alors comparé au signal EXAFS qui est masqué pour de hautes valeurs de k où les oscillations sont les plus faibles. Sur les deux premières oscillations, le rapport signal-bruit moyen est respectivement de 11 et de 18 pour la transmission et la fluorescence. Il diminue respectivement à 4 et 6,5 pour les deux oscillations suivantes, et à 0,8 et 1,25 pour les deux dernières (figure 3. 6 e, insert). Le signal de fluorescence est de meilleure qualité et permet d'exploiter le signal jusqu'à 15,16 Å⁻¹ alors que le signal de

transmission n'est plus significatif au-delà de 11 \AA^{-1} . Nous observons d'ailleurs que c'est dans cette région comprise entre 11 à 15 \AA^{-1} que les deux signaux divergent. Dans cet exemple, l'accès à l'analyse de 2 oscillations supplémentaires ce qui pourra être déterminant pour distinguer des distances proches entre voisins de nature peu différente comme le phosphore et le chlore.

En ce qui concerne les composés moléculaires utilisés comme référence, la concentration en étain ou en platine est beaucoup plus élevée et seul le signal de transmission est exploitable. Le traitement suit la même séquence que celle décrite plus haut.

3.2.8.3.2 Comparaison des signaux de transmission et de fluorescence

La figure 3. 6 a et b illustre cette comparaison sur les spectres moyens obtenus à partir des quatre spectres expérimentaux retenus. En principe, pour les échantillons hautement dilués, le signal transmis devient faible et bruyant alors que le signal de fluorescence devient exploitable. De plus la transmission est également affectée dans le cas d'une matrice très absorbante liée la présence d'atomes lourds pouvant entrer dans sa composition. Pour une dilution suffisante, l'intensité du signal de fluorescence normalisée au saut de seuil devient égale à celle du signal normalisé de transmission. La préférence pour la fluorescence devient alors évidente. Les premières oscillations du signal de transmission servent à vérifier que la fluorescence est bien normalisée. Si ce n'est pas le cas, la mise à l'échelle du signal de fluorescence est effectuée sur les premières oscillations du spectre normalisé de transmission qui sont les plus intenses et les moins sujettes au bruit.

Dans nos matériaux hybrides, la matrice est composée principalement de silice et d'une quantité variable de carbone, de phosphore, de platine et d'étain. Il faut donc comparer les signaux de transmission et de fluorescence pour les échantillons les plus concentrés. Dans l'exemple traité ici, il y a une teneur massique en platine de 2,5% et la fluorescence est effectivement 8% plus faible que la transmission (figure 3. 6 a et b). Cette diminution d'intensité se reflète aussi après transformation de Fourier des deux signaux, où le pic vers 2 \AA est effectivement moins intense (figure 3. 6 b et c). Le signal de fluorescence est donc recalibré à partir du signal de transmission en s'appuyant sur les premières oscillations les moins bruitées.

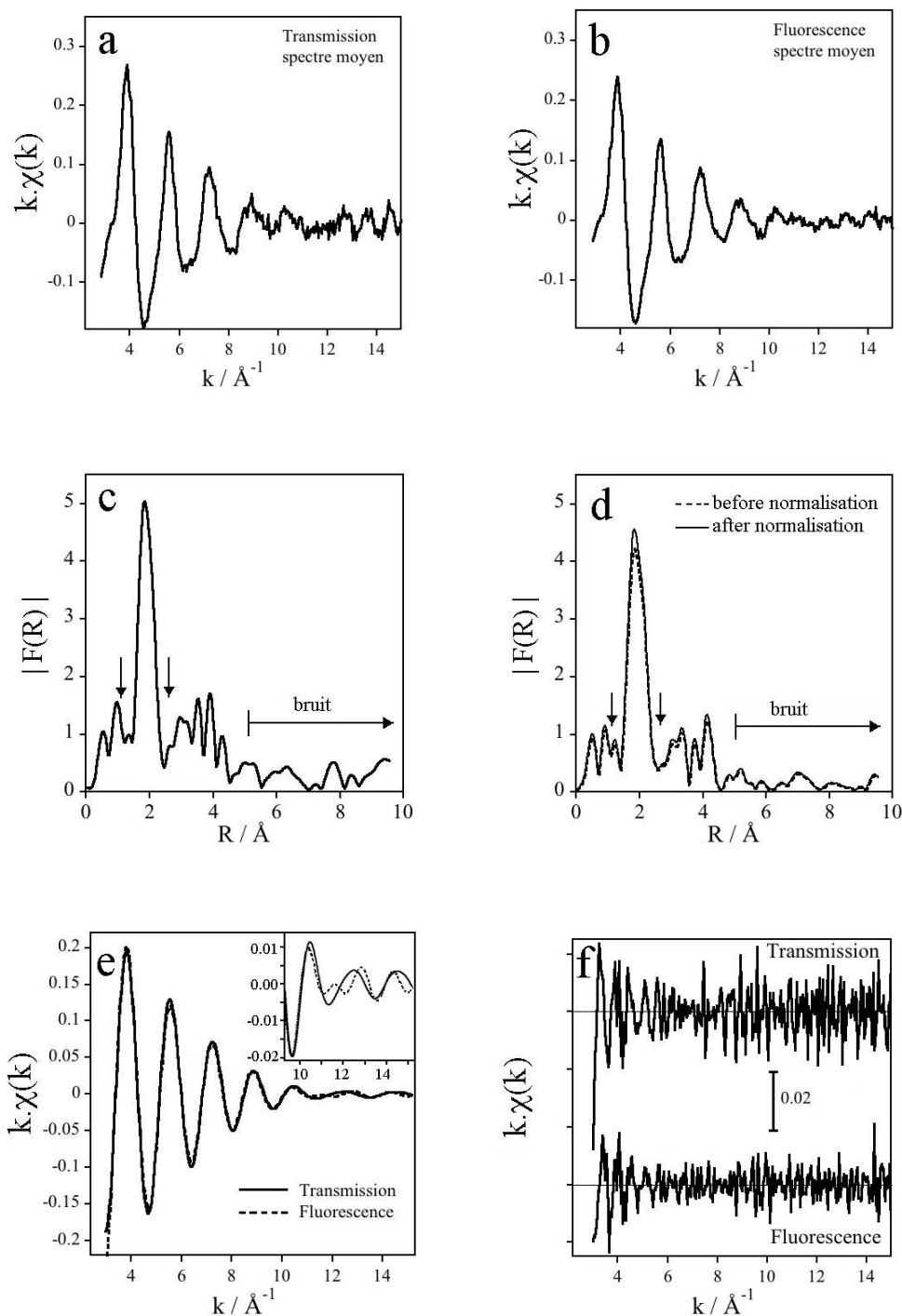


Figure 3. 6 : comparaison des signaux EXAFS moyens de transmission et de fluorescence de l'échantillon Pt@PMOS-19 ; extraction du bruit expérimental. a : signal EXAFS de transmission entre 2,96 et 15,16 \AA^{-1} ; b : signal EXAFS de fluorescence entre 2,96 et 15,16 \AA^{-1} ; c : transformée de Fourier du signal de transmission ; d : transformée de Fourier du signal de fluorescence ; e : transformée de Fourier inverse filtrée entre 1.20 et 2.44 \AA – insert : détail de la partie 9 to 15 \AA^{-1} ; f : bruit obtenu par transformée de Fourier inverse du signal filtré au-dessus de 5,15 \AA .

3.2.8.3.3 Choix de la zone d'extraction et artefact de mesure

Nous nous intéressons essentiellement à la diffusion simple des photoélectrons aux premiers voisins des atomes absorbeurs (Pt ou Sn). Dans ce but, il est nécessaire de simplifier le traitement des signaux et pour cela, la simulation des signaux EXAFS, présentée à partir de la section 3.2.8.5, ne sera pas effectuée sur la totalité de la fenêtre mesurée. Nous définissons donc une zone d'extraction où la limite basse est choisie afin d'éliminer la diffusion multiple qui intervient à des énergies proches du seuil d'absorption (basses valeurs de k). La limite haute est quant à elle déterminée en fonction de la significativité du signal, estimé par le rapport signal sur bruit que nous venons de décrire au paragraphe 3.2.8.3.1. Nous nous sommes appuyé dans un premier temps sur l'étude des composés modèles pour décider du meilleur choix des bornes du filtre, quitte à restreindre cette fenêtre dans l'étude ultérieure des matériaux hybrides.

La zone d'extraction du signal EXAFS dans l'espace des k a bien sûr une incidence sur les résultats de simulation subséquente. Dans l'exemple du matériau Pt@PMOS-19, elles correspondent respectivement à une zone s'étendant entre 2,2 et 14,36 Å⁻¹ (figure 3. 5) et entre 2,96 et 15,16 Å⁻¹ (figure 3. 6). Cette nouvelle gamme permet en effet d'améliorer la qualité des simulations, déterminée par les critères de qualité dont nous parlons au paragraphe 3.2.8.5.3. C'est donc à l'issue des simulations que ce changement est décidé et nous amène à reprendre le traitement des données depuis le début. Ce va-et-vient est nécessaire pour optimiser la qualité des analyses et améliorer leur cohérence sur l'ensemble des données. *In fine*, les données seront extraites autant que possible sur le même domaine du signal EXAFS.

La comparaison des signaux EXAFS entre la figure 3. 5 et la figure 3. 6 met également en évidence un défaut d'enregistrement, appelé *glitch*. Nous constatons en effet une anomalie dans la figure 3. 5 c vers 11,61 keV, qui se retrouve sur la figure 3. 5 d sous la forme d'un pic négatif étroit entre 2,2 et 3,0 Å⁻¹. Ce n'est pas le cas pour la figure 3. 6 a et b. Le programme de traitement permet d'éliminer ce type de défaut par extrapolation du signal dans cette zone. Ce type d'opération est pratiqué très prudemment, c'est-à-dire, lorsqu'il apparaît évident qu'il s'agit d'un artefact isolé, peu étendu et donc facile à traiter. Dans le cas illustré ici, la nouvelle zone d'extrapolation de la figure 3. 6 permet d'éliminer l'effet du *glitch* puisque celle-ci commence à $k = 2,96$ Å⁻¹.

3.2.8.4 Spectre EXAFS théorique

3.2.8.4.1 Spectre théorique et approche du problème expérimental

Dans les matériaux hybrides contenant le complexe de platine que nous étudions (ci-après en section 3.3.2.2), nous nous attendons à trouver autour du platine, 2 atomes de phosphore et 2 atomes de chlore dans le cas où le complexe précurseur conserve sa structure au cours de la synthèse. Dans le cas contraire, nous pouvons penser à l'apparition de voisins oxygène via une hydrolyse de liaisons Pt-Cl (oxygène issu de la surface de silice notamment). Par ailleurs, nous attendons lors de la réaction stœchiométrique d'insertion de chlorure d'étain dans la liaison Pt-Cl, la formation d'une liaison Pt-Sn (synthèse décrite ci-après en section 3.3.1.2). Toutes ces possibilités imposent une étude préalable théorique de ce que l'on peut attendre du spectre EXAFS pour ce type d'environnement, en calculant les contributions de chaque type d'atome voisin de l'atome absorbeur.

Nous allons donc décrire dans cette section la détermination des paramètres de calcul des spectres théoriques, que nous allons appliquer à quelques exemples de composés idéaux, choisis en fonction des composés attendus.

3.2.8.4.2 Calcul des paramètres par le programme FEFF

Les phases, les amplitudes, le facteur de réduction S_0^2 et le coefficient de libre parcours moyen λ de l'électron sont des paramètres de simulation incontournable. Leur calcul a été réalisé grâce au programme FEFF8 développé par John Rher *et al* [10-12] qui met en œuvre la théorie des ondes sphériques. Il fournit les meilleurs résultats et sert de standard dans les calculs EXAFS. Nous avons ensuite continué avec la suite de programmes « RoundMidnight ». Le premier, RoundMidnightRev, sert à l'approche manuelle et à l'affichage de la solution ainsi qu'à la préparation du calcul de minimisation automatique réalisé par RoundMidnightFit. Les variations des paramètres de simulation en fonction du nombre d'onde k sont représentées dans la figure B.1 en annexe B.

Les fonctions de phase et d'amplitude sont la seule signature de la nature des atomes voisins de l'absorbeur. Leur calcul par la théorie des ondes sphériques amène une complication de mise en œuvre puisque les fonctions sont dépendantes de la distance à

simuler. Il est donc nécessaire d'effectuer une approche de la solution par itérations successives. Les fonctions sont donc calculées pour chaque atome à une distance estimée dans la première boucle de calcul. Ils sont ensuite ajustés en fonction de la distance obtenue dans la deuxième boucle de simulation. Pour une hypothèse de structure donnée, il y a le plus souvent convergence au bout de 3 itérations. L'expérience montre que les paramètres de phase et d'amplitude calculés au plus près à 0,01 Å de la valeur fournie par simulation suffisent à obtenir une distance et un nombre de voisins précis (inférieur à l'erreur expérimentale). En conséquence, il suffira de créer une base de données de phases et d'amplitude calculées par FEFF avec un pas de 0,02 Å autour de la solution présumée pour réaliser les itérations de calcul par les programmes RoundMidnight. Par exemple, pour la détermination des distances du chlore autour du platine, nous avons créé une base de données balayant le domaine 2,26-2,36 Å sachant que dans les composés moléculaires utilisés comme modèle cette distance varie de 2,28 à 2,34 Å. Les fichiers contenant ces informations sont nommés FEFF-Pt-Cl-xxx-LIIL.txt dont un exemple est fourni en section 1 de l'annexe B.

Les fonctions dépendent du nuage électronique du rétrodiffuseur et évoluent progressivement avec le numéro atomique de l'élément. Dans cette étude, les atomes entourant les atomes absorbeurs se caractérisent par des fonctions de phase et d'amplitude très différentes (figure B.1 a,b en annexe B). Par ailleurs, la distance à laquelle ils se trouvent, est souvent caractéristique, ce qui aide à leur identification. Par exemple, un atome d'oxygène se situe à une distance voisine de 2 Å (2,04 Å dans Pt=O [13, 14] et 1,95 à 2,00 Å dans Pt(acac)₂ [7]). L'étain est attendu à environ 2,60 Å du platine sachant qu'il est à 2,59 Å dans le complexe moléculaire Pt(Cl)(SnCl₃)(PPh₃)₂ [7]. Par ailleurs, le phosphore et le chlore sont attendus dans la gamme de distance allant de 2,24 à 2,36 Å et se différencient bien des autres atomes [7]. En revanche, leur numéros atomiques étant proches ($Z = 15$ et 17), leurs fonctions de phase et d'amplitude sont aussi très proches (figure B.1 c,d en annexe B). Il ne sera pas possible de les distinguer. Il sera éventuellement envisagé de prendre des phases et amplitudes calculées pour le soufre ($Z = 16$) afin de simuler une distance moyenne de chlore et de phosphore.

Dans l'annexe B (fichier type en section 1 et figure B.1 e, f) se trouve aussi le calcul du facteur de réduction S_0^2 et du libre parcours moyen λ de l'électron en fonction du nombre d'ondes. Le facteur de réduction est une fonction qui décroît de 1,25 à 0,9, ce qui a pour

effet d'augmenter l'intensité des oscillations à bas k jusqu'à 8 \AA^{-1} . Au-delà, cette fonction est sensiblement constante. A l'inverse, le libre parcours moyen est une fonction sensiblement constante à bas k entre 3 et 4 \AA^{-1} et fortement croissante au-delà. Il est donc difficile de prévoir les effets sur les atomes situés à diverses distances de l'absorbeur. Pour cela nous réalisons des essais sur des exemples types.

3.2.8.4.3 Exemples types : diffusion simple dans la première sphère de voisins

Nous traitons théoriquement plusieurs exemples d'environnement autour du platine afin de cerner les caractéristiques – notamment les gammes de R et de k – qui nous permettront de simuler les signaux expérimentaux. Le premier exemple est celui de 4 atomes d'oxygène à une distance moyenne de $1,97 \text{ \AA}$ dans le complexe plan carré $\text{Pt}(\text{acac})_2$. Le second exemple est celui de 4 atomes de chlore simulant un voisinage PtCl_4 . Ceci vaut aussi pour un environnement hypothétique de type PtP_4 , ou encore PtP_2Cl_2 comme dans le complexe $\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, puisqu'un chlore et un phosphore sont indiscernables. Finalement, nous traitons la structure hypothétique d'un atome d'étain à une distance de $2,59 \text{ \AA}$ du platine issue des données de DRX. Dans chaque cas les autres paramètres (ΔE_0 et σ_0^2) sont ceux que nous avons obtenus pour la simulation des composés modèles déjà cités, dont le détail est donné au paragraphe 3.2.8.6.

Pour le complexe Pt-O_4 , le signal EXAFS est formé de 6 oscillations uniformément décroissantes entre 3 et 15 \AA^{-1} (figure 3. 7 a). La transformée de Fourier se caractérise par un seul pic pointant à $1,65 \text{ \AA}$ (figure 3. 7 b). La différence entre la distance réelle et la distance donnée par le calcul provient du déphasage ; elle est de $-0,32 \text{ \AA}$ pour l'oxygène. Notons que le signal est totalement compris entre 1,0 et $2,0 \text{ \AA}$.

Pour le complexe Pt-Cl_4 , la distance utilisée dans le calcul est de $2,307 \text{ \AA}$ soit la distance moyenne des distances Pt-Cl et Pt-P données par DRX dans le complexe $\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2$. Il y a 7 oscillations ayant une fréquence plus élevée et une intensité plus faible aux petits nombres d'ondes (figure 3. 7 c). L'amortissement est moins marqué pour le chlore que pour l'oxygène en accord avec une fonction d'amplitude plus importante pour des valeurs élevées de k pour les atomes plus lourd. Notons maintenant que le pic pointe à $1,98 \text{ \AA}$ soit un déphasage de $-0,33 \text{ \AA}$. Le pic de transformée de Fourier est plus intense (14 au lieu de 11) et il s'étend de 1,4 à $2,4 \text{ \AA}$ (figure 3. 7 d).

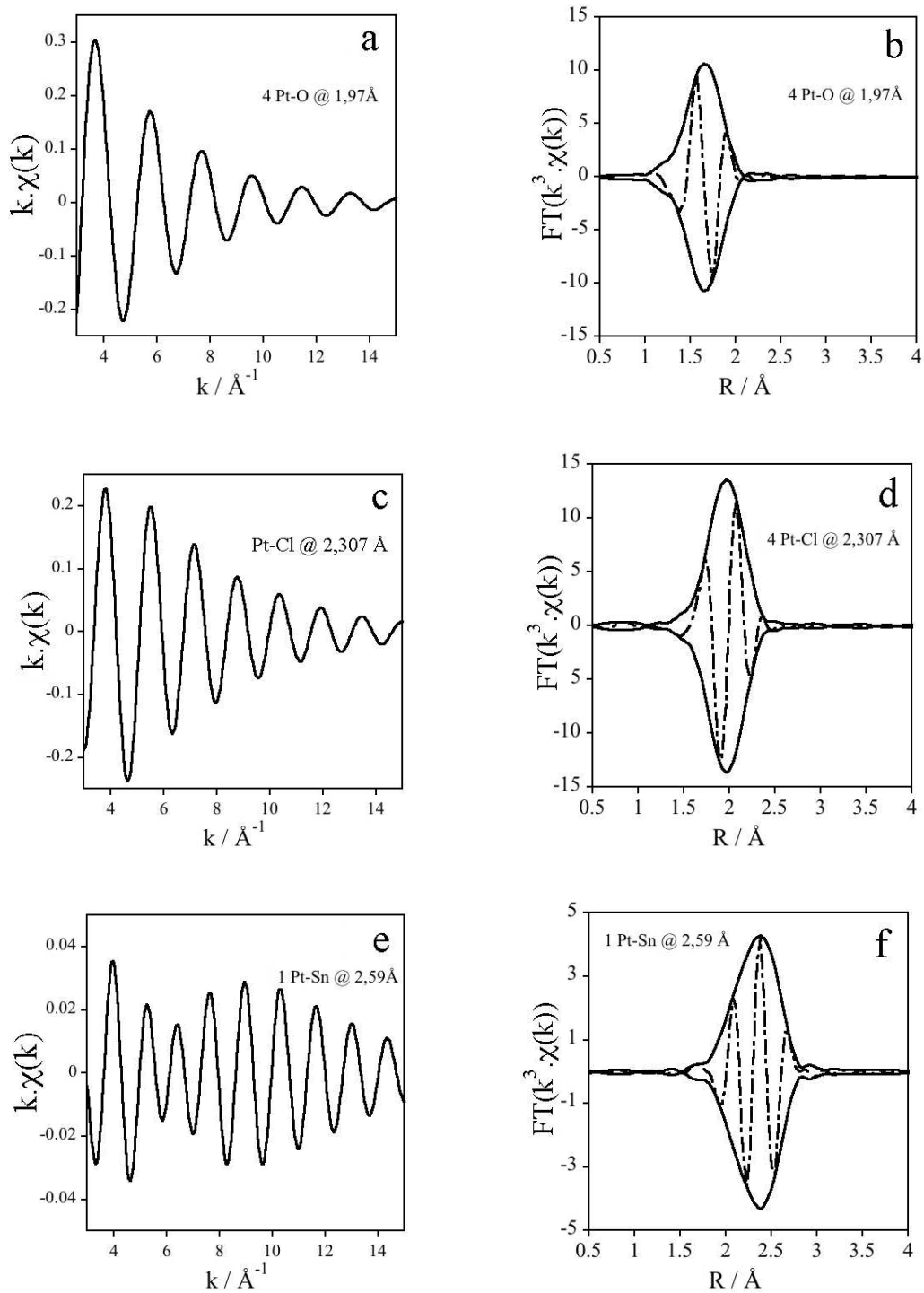


Figure 3. 7 : signaux EXAFS simulés par RoundMidnight à partir des fonctions de phases et d'amplitude obtenues avec FEFF8 entre 3 et 15 \AA^{-1} , la transformée de Fourier est pondérée d'une fenêtre de type Kaiser paramétrée à $\tau = 3,0$. a et b : EXAFS et transformée de Fourier pour Pt-O₄ à 1,97 \AA , avec $\Delta E_0 = 7,8$ eV et $\sigma_0^2 = 0,0013 \text{\AA}^2$; c et d : EXAFS et transformée de Fourier pour Pt-Cl₄ à 2,307 \AA ($\Delta E_0 = 7,6$ eV, $\sigma_0^2 = 0,0023 \text{\AA}^2$; e et f : EXAFS et transformée de Fourier pour Pt-Sn₁ à 2,59 \AA ($\Delta E_0 = 7,7$ eV, $\sigma_0^2 = 0,0036 \text{\AA}^2$).

Pour le complexe Pt-O₄, le signal EXAFS est formé de 6 oscillations uniformément décroissantes entre 3 et 15 Å⁻¹ (figure 3. 7 a). La transformée de Fourier se caractérise par un seul pic pointant à 1,65 Å (figure 3. 7 b). La différence entre la distance réelle et la distance donnée par le calcul provient du déphasage ; elle est de -0,32 Å pour l'oxygène. Notons que le signal est totalement compris entre 1,0 et 2,0 Å.

Pour le complexe Pt-Cl₄, la distance utilisée dans le calcul est de 2,307 Å soit la distance moyenne des distances Pt-Cl et Pt-P données par DRX dans le complexe PtCl₂(PPh₃)₂. Il y a 7 oscillations ayant une fréquence plus élevée et, une intensité plus faible aux petits nombres d'onde (figure 3. 7 c). L'amortissement est moins marqué pour le chlore que pour l'oxygène en accord avec une fonction d'amplitude plus importante pour des valeurs élevées de k pour les atomes plus lourds. Notons maintenant que le pic pointe à 1,98 Å soit un déphasage de -0,33 Å. Le pic de transformée de Fourier est plus intense (14 au lieu de 11) et il s'étend de 1,4 à 2,4 Å (figure 3. 7 d).

Pour un atome d'étain la fonction d'amplitude confère une modulation de l'intensité des oscillations EXAFS avec un minimum vers 6,5 Å⁻¹. Pour cette distance plus élevée que les deux précédentes, la fréquence est encore supérieure ce qui permet d'avoir 9 oscillations dans la même fenêtre dans l'espace des k (figure 3. 7 e). La transformée de Fourier se déplace un peu plus loin entre 1,8 et 2,8 Å avec un maximum à 2,40 Å et une intensité maximum de 5 environ (figure 3. 7 f).

Cette étude avec des composés théoriques nous permet de déterminer une fenêtre comprise entre 1,0 et 2,8 Å dans l'espace des R, où il sera possible de reconnaître les voisins oxygène, chlore, phosphore et étain. La fenêtre est réduite si le signal expérimental le permet (absence d'oxygène et/ou d'étain).

Il est utile de vérifier l'influence de la diffusion multiple sur le signal EXAFS. Elle apparaît en fait pour des chemins impliquant au moins un atome intermédiaire entre le premier et le dernier atome diffuseur avant le retour de l'onde sur l'atome absorbeur. Elle correspond donc à des chemins plus longs que le simple aller et retour de la diffusion simple. Les chemins parcourus sont nécessairement 1,5 fois plus longs que ceux de diffusion simple de la première sphère. Ils apparaîtront au-delà de 3,2 Å sur le spectre de transformée de Fourier. Les atomes situés derrière ceux directement liés à l'atome

absorbeur, dénommés seconds voisins, peuvent éventuellement sortir à partir de 3,2 Å. Cependant ils n'apparaîtront pas dans la fenêtre de 1,0 à 2,8 Å.

3.2.8.4.4 Résumé sur l'approche adoptée pour le calcul des spectres théoriques

A partir de ces 3 exemples, nous montrons que la technique EXAFS est très bien adaptée pour différencier le chlore, l'étain et l'oxygène dans l'environnement du platine. Dans l'espace de R, les signaux sont compris entre 1,0 et 2,8 Å.

La recherche d'atomes de seconds voisins aurait impliqués des distances supérieures à 3,0 Å et la nécessité d'inclure la diffusion multiple. Nous verrons que l'intensité du signal dans cette région reste faible et qu'il n'est pas possible d'en tirer une information fiable. Pour s'affranchir de la diffusion multiple, l'ensemble des simulations porte donc sur la partie du spectre contenant la contribution de la première sphère de voisins. Cette contribution est extraite du signal total par filtrage entre 1,0 et 2,8 Å dans l'espace de R. Les spectres EXAFS correspondants ainsi filtrés, obtenus par transformation de Fourier inverse, sont utilisés dans le travail de simulation présenté ci-après. La même approche, non détaillée ici, est appliquée au seuil K de l'étain.

3.2.8.5 Stratégie du calcul de simulation du spectre EXAFS expérimental

La simulation du signal EXAFS peut en principe porter sur l'ensemble du signal y compris le bruit, mais comme nous venons de le voir, nous nous contenterons d'une étude des premiers atomes voisins d'atomes. Dans ce but nous cherchons à simuler un spectre expérimental, c'est-à-dire d'ajuster les paramètres issus du traitement de ce spectre à ceux obtenus par calcul d'après une structure supposée. La qualité de cette simulation est une fonction de cet ajustement, quantifié par la différence entre les deux spectres. Cette dernière est évaluée mathématiquement, elle est appelée p et elle est exprimée en % (voir paragraphe 3.2.8.5.2 de ce chapitre). Cette valeur p doit être soumise à un critère de qualité statistique. Une simulation est en effet meilleure lorsque le nombre de paramètres utilisés est petit. Il faut donc introduire les notions de nombre de paramètres indépendants et de

degrés de liberté. La précision de l'ajustement est également fonction du bruit des spectres expérimentaux.

3.2.8.5.1 Degré de liberté du calcul

Le degré de liberté ν d'un calcul dépend du nombre de paramètres nécessaire au calcul, N_{par} , et du nombre de paramètres indépendants, N_{ind} . Il vaut :

$$\nu = N_{\text{ind}} - N_{\text{par}}$$

N_{ind} dépend de l'étendue du spectre EXAFS dans l'espace des k (Δk) et de la largeur de la fenêtre dans l'espace des R (ΔR) et vaut :

$$N_{\text{ind}} = 2\Delta R \cdot \Delta k / \pi$$

Cette formule ne fait pas l'unanimité chez les auteurs et certains majorent ce nombre par + 2. Pour donner un exemple, la simulation EXAFS se fait généralement à partir de $k = 3 \text{ \AA}^{-1}$, le signal est significatif jusqu'à 15 \AA^{-1} ($\Delta k = 12$) et la première sphère pour des atomes de chlore se situe entre 1,1 et 2,4 \AA ($\Delta R = 1,3$), ce qui donne $N_{\text{ind}} = 10 (+2)$.

N_{par} dépend du nombre d'atomes à simuler dans le voisinage de l'atome absorbeur. Regardons ce qui est nécessaire pour le calcul d'une couche d'atome de même nature et à une distance identique de l'absorbeur comme c'est le cas des exemples dans le paragraphe 3.2.8.4.3. Les fonctions de phases et d'amplitudes, le facteur de réduction et de libre parcours moyen sont calculés par le programme FEFF8. Ce sont donc des données théoriques, non pas des variables. Le reste du calcul doit se faire en tenant compte de l'ajustement du début des oscillations lié au choix de E_0 à l'extraction du signal (figure 3. 5). Celui-ci n'est en effet pas nécessairement celui convenant exactement au calcul (il dépend par exemple du degré d'oxydation et de la symétrie du système). Cet ajustement étant unique pour l'ensemble des atomes, il reste alors à trouver le nombre, la distance et le coefficient de Debye-Waller (D-W) associé aux voisins, soit respectivement N , R , σ . Cela fait donc 4 variables pour le premier type d'atomes voisins appelé souvent 1^{ère} couche. A chaque type d'atomes différents i se distinguant par leur nature (P, Cl, O, etc...) ou par leur distance, il faut ajouter 3 paramètres de simulation N_i , R_i , σ_i . Afin de garder suffisamment

de degrés de liberté en maintenant N_{par} petit, il sera souvent nécessaire de simplifier les systèmes simulés

Dans le cas de la simulation d'atomes de phosphore, de chlore et d'étain au voisinage du platine, le signal attendu doit s'étaler de 1,0 à 2,8 et $N_{\text{ind}} = 13$ (Dans nos simulations nous prendrons la formule de base non majorée en arrondissant à l'entier supérieur). Il y aura en principe la place pour 3 couches d'atomes de nature différente, soit 10 paramètres, ce qui laisse $\nu = 3$. Dans les composés modèles, contenant de deux à trois atomes différents, chacun situé à une distance différente, il y aura au moins 13 paramètres à simuler, ne laissant aucun degré de liberté. Il sera nécessaire de réaliser des approximations, comme par exemple de considérer des distances égales (moyennes) pour certains voisins comme le chlore et le phosphore (comme au paragraphe 3.2.8.4.3) et des facteurs Debye-Waller identiques pour ces mêmes atomes. Cela nous amène naturellement sur le pouvoir de résolution de la méthode et sur la limitation associée à la précision de la simulation.

3.2.8.5.2 Bruit et précision de la simulation

L'erreur $\varepsilon_{\text{moyen}}$ sur la mesure du signal EXAFS, lié à l'estimation du bruit, fait l'objet du paragraphe 3.2.8.3.1. Sa valeur est injectée dans la minimisation automatique des calculs pour évaluer l'erreur sur chaque variable du calcul.

L'approche mathématique est calculée à partir de la moyenne des écarts de chaque point expérimental et théorique (approche des moindres carrés). Elle nous est donnée par le paramètre ρ donné en %.

$$\rho(\%) = \frac{\sum w(k) [\chi_i^{\text{exp}} - \chi_i^{\text{theo}}]^2}{\sum w(k) (\chi_i^{\text{exp}})^2} \text{ avec } w(k) = k^n$$

Ce paramètre dépend de la pondération en puissance de k du signal EXAFS dont le choix (généralement, k^1 , k^2 ou k^3) dépend de la zone estimée la plus significative dans l'approche du calcul. Une pondération en k^1 amène une simulation optimale en début de spectre (2 à 3 premières oscillations), en k^2 l'optimisation est meilleure en milieu de spectre (vers $k = 5 \text{ \AA}^{-1}$) et en k^3 , c'est la fin du spectre qui est le mieux approchée. Nous constaterons que le

meilleur choix est la pondération en k^1 pour les mesures au seuil du platine et en k^2 au seuil de l'étain car les signaux sont assez faibles au-delà de $k = 10 \text{ \AA}^{-1}$.

La première approche est donc réalisée manuellement en utilisant le programme RoundMidnightRev. Elle consiste à rechercher une solution raisonnable (nature et nombre des voisins). Une bonne hypothèse doit rapidement amener à une valeur de ρ inférieur à 3 %, qui permet de lancer l'ajustement automatique RoundMidnightFit en évitant une divergence vers une solution irréaliste. Le programme calcule un autre coefficient d'approche $\Delta\chi^2$, qui tient compte de l'erreur expérimentale.

$$\Delta\chi^2 = \left(N_{ind} / N_{pts} \right) \frac{\sum_{i=1}^{N_{pts}} (\chi_i^{exp} - \chi_i^{theo})^2}{\varepsilon_{moyen}^2}$$

Ce paramètre permet de juger si la simulation s'est approchée suffisamment du spectre expérimental à l'intérieur du domaine d'erreur expérimentale. Les erreurs sur chacun des paramètres variables tiennent compte de l'interdépendance des facteurs et de l'erreur expérimentale à partir respectivement de la matrice de covariance et du paramètre $\Delta\chi^2$.

Le degré de liberté du calcul d'ajustement dépend du nombre de paramètres N_{par} . Or il est évident qu'un plus grand nombre de paramètres permet une meilleure approche des spectres théorique et expérimental. Cela s'accompagne cependant d'une perte de signification physique de ces paramètres, et se traduit par une perte de précision sur leur détermination. Pour prendre cela en ligne de compte, nous définissons le facteur de qualité $\Delta\chi_v^2$, valant $\Delta\chi^2/\nu$. La meilleure simulation est associée au plus petit facteur de qualité. La présence d'atomes et la nécessité de différencier des atomes situés à des distances semblables de l'absorbeur seront basées sur ce critère. La meilleure simulation tiendra aussi compte de la réalité physique de la solution proposée par le calcul. Seront rejetées entre autres les solutions proposant une valeur de ΔE_0 trop petite ou trop grande, un facteur D-W nul, une distance interatomique ou un nombre de voisins irréalistes.

3.2.8.6 Résultats de simulation sur les composés modèles moléculaires

Nous présentons dans ce paragraphe un résumé des résultats de simulation aux seuils d'absorption du platine et, lorsque présent, de l'étain, obtenus sur les complexes

moléculaires servant de modèles dans cette étude, c'est-à-dire *cis*-[PtCl₂(PPh₃)₂], *trans*-[PtCl₂(PPh₃)₂], Pt(acac)₂ et [Pt(Cl)(SnCl₃)(PPh₃)₂]. Les détails des hypothèses testées pour chacun, récapitulées dans des tableaux et présentées sous forme de figures pour la meilleure simulation, figurent dans l'annexe B consacrée à la spectroscopie EXAFS.

Rappelons que l'étude des composés modèles moléculaires a pour intérêt de définir la méthodologie de traitement du signal pour chacun des seuils (choix de E₀, de polynômes et de fonction *spline* pour extraire le signal à chaque seuil, détermination de la zone exploitable dans l'espace des k, etc.). Elle nous permet aussi de définir le domaine pour les paramètres d'ajustement. Ceci permet de déterminer les forces et ses limites de la technique dans le cadre de l'étude des environnements du platine et de l'étain. Le tableau 3. 5 reprend les meilleures simulations sur chacun des composés. Le composé SnCl₂, rajouté à titre d'information dans le tableau, n'a pas de structure de DRX répertoriée. A notre connaissance aucune étude EXAFS sur ces composés n'a fait l'objet d'une publication antérieure.

Au seuil LIII du platine il est possible pour tous les complexes de simuler les spectres en utilisant une approche simplifiée à partir d'une analyse de la qualité des calculs tenant compte du nombre de variables et du bruit expérimental. Les spectres EXAFS expérimentaux ont pu être exploités entre 3 et 15 Å⁻¹, une pondération en k¹ est apparue suffisante. Tous les spectres, après transformée de Fourier, présentent un pic principal situé vers 2 Å (Pt-Cl et Pt-P) ou vers 1,7 Å (Pt-O). Ce pic présente un épaulement vers 2,4 Å en présence d'étain (voir figures B.2 à B.6 en annexe B). Les spectres peuvent tous être simulés avec une excellente approche du signal expérimental.

Dans le tableau 3. 5 nous constatons que le phosphore et le chlore, deux atomes de masses proches, sont indiscernables car ils ont non seulement des fonctions de diffusion trop proche mais aussi des distances très similaires dans l'environnement du platine. Toutefois, les distances moyennes sont bien reproduites, à mieux que 1 pm près. Les deux isomères *cis* et *trans* de ce complexe ne se distinguent par ailleurs que par un facteur D-W différent.

Tableau 3. 5 : paramètres de simulation EXAFS des composés moléculaires aux seuils d'absorption LIII du platine et K de l'étain

n° du calcul	composé de référence	paire abs-diff ^b	DRX		Paramètres de simulation EXAFS ^a					
			N	R (pm)	N	R (pm)	σ ² (pm ²)	ΔE ₀ (eV)	ν	χ _v ²
<i>Seuil du platine</i>										
4	<i>cis</i> -[PtCl ₂ (PPh ₃) ₂]	Pt-P&Cl	4	230,1	4	230,7 ± 0,5	23 ± 4	7,6 ± 0,5	7	0,61
10	<i>trans</i> -[PtCl ₂ (PPh ₃) ₂]	Pt-P&Cl	4	230,1	4	230,3 ± 0,9	62 ± 7	7,8 ± 0,7	7	0,43
16	Pt(Cl)(SnCl ₃)(PPh ₃) ₂	Pt-P ₁ &P ₂ &Cl	3	229,7	1+1+1	228,1 ± 0,5	58 ± 8	7,7	7	0,71
		Pt-Sn	1	259,1	1	259,4 ± 0,9	33 ± 8			
20	[Pt(acac) ₂]	Pt-O	4	199,2	4	197 ± 2	21 ± 9	7,9 ± 0,8	6	0,95
<i>Seuil de l'étain</i>										
25	Pt(Cl)(SnCl ₃)(PPh ₃) ₂	Sn-Cl	3	235,2	3	237,7 ± 0,7	40 ± 4	9,7 ± 0,8	5	0,72
		Sn-Pt	1	259,1	1	260 ± 1	52 ± 11			
28	SnCl ₂ anhydre	Sn-Cl		-	4	255 ± 2	190 ± 40	7,2 ± 1,7	3	0,84

a : zone de simulation $k = 3,0 - 15 \text{ \AA}^{-1}$ pour le seuil du platine et $k = 3,0 - 12,52 \text{ \AA}^{-1}$ pour le seuil de l'étain, domaine d'erreur indiqué sur les paramètres variables par \pm , N = nombre de voisins diffuseurs équivalents, R distance absorbeur-diffuseur (Pt-X), σ^2 facteur de Debye-Waller, ΔE_0 correction de la valeur de l'énergie de seuil, ν degré de liberté du calcul, χ_v^2 qualité de la simulation ;

b : absorbeur-diffuseur (Pt-X ou Sn-X)

La présence d'étain dans la sphère de coordination du platine pourra aisément être caractérisée. Le nombre de paramètres nécessaires à la simulation avec et sans étain est comparable, et la distance est déterminée avec une précision suffisante.

Concernant l'oxygène, d'après les divers tests consistant à l'imposer dans les simulations où il ne devrait y avoir que du chlore, du phosphore, ou encore un atome d'étain, il apparaît qu'il sera possible de déterminer sa présence avec un bon niveau de confiance.

Finalement tous les spectres se simulent avec une correction de l'énergie de seuil comprise entre 7,5 et 9,2 eV, avec une précision inférieure à l'étendue de ce domaine (1 eV). Nous verrons que ce paramètre pourra être fixé pour améliorer la comparaison des simulations entre deux composés.

Les simplifications utilisées nous ont permis de conserver un degré de liberté suffisant pour garder un bon niveau de confiance les paramètres de simulation et envisager l'ajout de paramètres supplémentaires dans la simulation ultérieure de composés sur nos matériaux hybrides.

Au seuil de l'étain, nous avons été obligé de réduire la zone d'étude à $3 - 12,52 \text{ \AA}^{-1}$. Les calculs sur le complexe $[\text{Pt}(\text{Cl})(\text{SnCl}_3)(\text{PPh}_3)_2]$ conduit aux mêmes conclusions qu'au seuil du platine. Il sera possible de prendre les 3 atomes de chlore voisins comme équivalents et de les simuler avec une distance moyenne. L'atome de platine se caractérise bien dans le voisinage de l'étain et la présence d'oxygène pourra être invalidée ou confirmée le cas échéant.

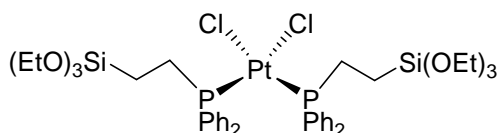
3.3 Synthèses

Cette section est consacrée aux protocoles d'obtention des nouveaux matériaux hybrides ainsi que des matériaux et composés moléculaires de référence. Elle est divisée en deux parties. La première partie traite de la préparation et de la caractérisation des complexes moléculaires utilisés dans cette étude. La seconde concerne la synthèse des matériaux hybrides, d'abord celle du matériau de référence obtenu par greffage covalent du complexe de platine sur la surface d'une silice de type SBA-15 préalablement calcinée, puis des matériaux hybrides, de type PMOS, nouveaux obtenus par synthèse directe.

3.3.1 Complexes moléculaires

3.3.1.1 Préparation du complexe moléculaire bis[2-(diphénylphosphinoéthyl)triéthoxysilane]dichloroplatine(II)

Ce complexe constitue le précurseur pour tous les matériaux hybrides qui seront synthétisés dans cette étude. La formule développée est la suivante :



Ses ligands $\text{Ph}_2\text{P}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Si}(\text{OEt})_3$ ont la particularité d'être bifonctionnels. L'atome de phosphore se coordonne en effet au platine, tandis que le groupe éthoxysilane va pouvoir servir de point d'ancrage covalent à un réseau silicique de matériau hybride, via la création de liaisons Si-O-Si.

Il est possible d'obtenir ce complexe via deux procédures différentes, qui sont décrites ci-après.

3.3.1.1.1 Synthèse à partir de chlorure de platine (II).

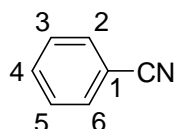
En partant de ce sel de platine, nous procédons en deux étapes. La première consiste à former un complexe soluble de chlorure de platine, le bis(benzonitrile)dichloroplatine(II), dont les ligands peuvent être facilement échangés lors de l'addition ultérieure de la phosphine bifonctionnelle afin de former le complexe moléculaire recherché.

La procédure se déroule comme suit [15]. Dans un tube de Schlenk placé sous azote, nous plaçons 2 g (7,5 mmol) de PtCl_2 auxquels sont ajoutés 30 ml de benzonitrile distillé. L'ensemble est maintenu à 100°C pendant 2 heures durant lesquelles le solide est entièrement solubilisé. Le milieu est ensuite concentré sous vide. Un précipité jaune canari apparaît lors de l'évaporation. Environ 20 ml de pentane sont alors ajoutés, permettant de forcer la précipitation. La suspension est ensuite filtrée sous atmosphère d'azote, le résidu ainsi recueilli est rincé avec quelques millilitres de pentane puis séché sous vide. Sa caractérisation par RMN liquide du carbone, en solution dans le dichlorométhane- d_2 figure dans le tableau 3. 6, permet de conclure à un mélange de complexes *cis* et *trans* du bis(benzonitrile)dichloroplatine(II). Le rendement est de 93%. Nous verrons plus tard que l'existence des deux isomères n'a pas d'importance.

Tableau 3. 6 : données RMN ^{13}C des complexes bis(benzonitrile)dichloroplatine(II) ; solvant CD_2Cl_2 .

Composé	$\delta(\text{CN})$	Autres carbones ^a
<i>cis</i> $\text{PtCl}_2(\text{NCPh})_2$	117,1	C_1 109,3 ; $\text{C}_{2,6}$ 129,8 ; $\text{C}_{3,5}$ 134,0 ; C_4 135,7
<i>trans</i> $\text{PtCl}_2(\text{NCPh})_2$	117,3	C_1 109,2 ; $\text{C}_{2,6}$ 129,8 ; $\text{C}_{3,5}$ 134,1 ; C_4 135,7

a : attribution des carbones :



Le mélange de complexes (3,3 g – 7,0 mmol) est ensuite placé dans un tube de Schlenk sous azote, dans lequel sont ajoutés 30 ml de toluène sec et distillé. Les cristaux ne sont que partiellement solubilisés. Nous ajoutons ensuite 2,2 équivalents (6,0 ml – 15,4 mmol) de ligand bifonctionnel. La solution devient alors rapidement limpide et passe de jaune

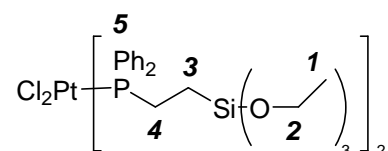
canari à jaune pâle. L'ensemble est maintenu sous azote à température ambiante pendant 2 heures, puis la solution est concentrée jusqu'à 3 ml. 30 ml de pentane sec sont alors ajoutés. Un précipité blanc floconneux apparaît progressivement. Celui-ci est recueilli par filtration sous azote, rincé avec 3 x 10 ml de pentane puis séché sous vide. Il est caractérisé par RMN liquide du phosphore, carbone et proton, en solution dans le dichlorométhane-d₂ (tableau 3. 7).

Nous obtenons ainsi le complexe *cis*- bis[2-(diphénylphosphinoéthyl)triéthoxysilane]-dichloroplatine(II) avec un rendement de 88%.

Tableau 3. 7 : données RMN du complexe *cis*-bis[2-(diphénylphosphinoéthyl)-triéthoxysilane]dichloroplatine(II) ; solvant CD₂Cl₂.

Noyau	Déplacements chimiques ^a (ppm)
³¹ P	<i>pseudo</i> -triplet (11,3) ¹ J _(P-Pt) : 3650 Hz
¹³ C	C ₁ 18,2 (s) ; C ₂ 58,4 (s) ; C ₃ 5,6 (d) ; C ₄ 24,0 (d) ; C ₅ 128-133
¹ H	H ₁ 1,0 (t) ; H ₂ 3,6 (q) ; H ₃ 0,7 (t) ; H ₄ 2,3 (t) ; H ₅ 7,1-7,4

a : attribution des carbones et hydrogènes :



3.3.1.1.2 Synthèse à partir du complexe dichloro(1,5-cyclooctadiène)platine(II).

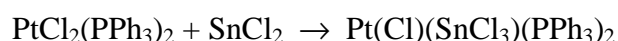
Dans ce protocole, le complexe recherché est produit directement par échange de ligands entre le 1,5-cyclooctadiène (COD) et deux équivalents de phosphine bifonctionnelle [16]. Ainsi, dans un tube de Schlenk placé sous azote, nous ajoutons 1 g (2,7 mmol) de complexe PtCl₂(COD) puis 10 ml de toluène sec. Le complexe ne se solubilise que partiellement. Nous ajoutons alors 2,2 équivalents (2,6 ml – 5.9 mmol) de phosphine bifonctionnelle. La suspension incolore devient rapidement une solution limpide jaune pâle. Celle-ci est agitée à température ambiante pendant 2 heures, avant d'être concentrée

sous vide. Nous ajoutons ensuite 10 ml de pentane sec, ce qui provoque l'apparition d'un solide blanc floconneux. Celui-ci est isolé par filtration sous azote, rincé avec trois fois 10 ml de pentane sec puis séché sous vide. La caractérisation réalisée par RMN liquide du phosphore, carbone et proton est identique à celle décrite précédemment. Nous obtenons ainsi le complexe *cis*-bis[2-(diphénylphosphinoéthyl)triéthoxysilane]dichloroplatine(II) avec un rendement de 72%.

3.3.1.2 Préparation du complexe moléculaire d'insertion chlorotrichlorostannatobis(triphénylphosphine)platine(II)

Ce complexe moléculaire est synthétisé à partir du composé dichlorobis(triphénylphosphine)platine(II) et de chlorure d'étain(II). Le but est de cerner les conditions de synthèses en vue de les appliquer aux matériaux contenant le complexe analogue immobilisé, ainsi que de préparer le complexe de référence de catalyse homogène.

La synthèse est réalisée selon le mode opératoire décrit par Pregosin *et al* [17] et Carr *et al* [18], et consiste à faire réagir le complexe de platine avec deux équivalents (excès) du composé d'étain selon la réaction suivante :



La réaction attendue est donc celle de la mono-insertion de SnCl_2 dans une liaison Pt–Cl du complexe.

Une première solution est donc préparée dans un tube de Schlenk maintenu sous azote à partir de 295 mg (1,55 mmol) de SnCl_2 anhydre dissous dans 3 ml d'acétone fraîchement distillé. Une deuxième solution est constituée en solubilisant 614 mg (0,77 mmol) du complexe $\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ dans 120 ml de dichlorométhane (CH_2Cl_2) sec. La dissolution n'est pas immédiate et il est préférable de procéder en ajoutant petit à petit le volume de solvant.

La réaction est initiée en versant la solution de platine sur la solution d'étain. L'ensemble prend en quelques minutes une couleur orange et est laissé sous agitation à température ambiante pendant 18 heures.

La réaction est alors arrêtée en évaporant sous vide la totalité du solvant. Le résidu obtenu est alors lavé avec deux fois 5 ml d'acétone sec puis deux fois 5 ml de dichlorométhane.

Le solide beige clair ainsi obtenu, bien que très peu soluble dans plusieurs solvants, est caractérisé par RMN liquide du phosphore (solvant dichlorométhane et co-solvant benzène d6) et par analyse élémentaire.

Le spectre RMN est donné en figure 3. 8. Le tableau 3. 8 résume les caractéristiques (déplacements chimiques et constantes de couplage) des espèces reconnues dans ce spectre. Celui-ci montre que nous sommes en présence d'un mélange de *cis* et *trans* du complexe $\text{Pt}(\text{Cl})(\text{SnCl}_3)(\text{PPh}_3)_2$. Un petit pic à 14,1 ppm atteste de la présence de traces du complexe dichloré de départ.

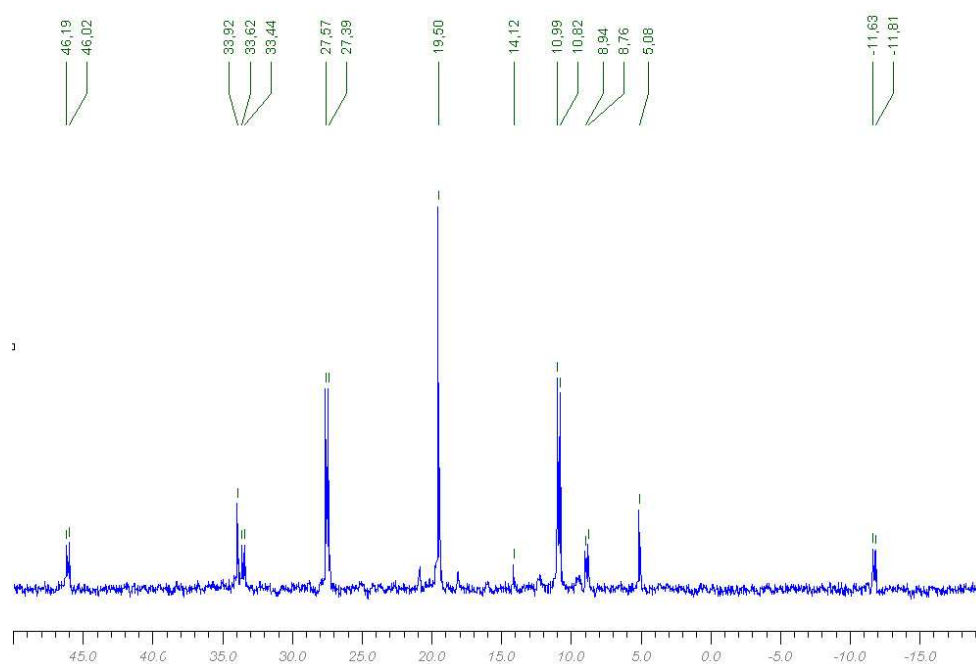
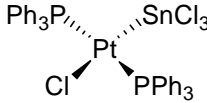
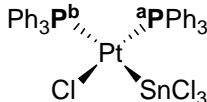


Figure 3. 8 : spectre RMN du phosphore du complexe moléculaire d'insertion chlorotrichlorostannatobis(triphénylphosphine)platine(II)

Tableau 3. 8 : données RMN ^{31}P du complexe chlorotrichlorostannatobis(triphénylphosphine) platine(II) ; solvant CH_2Cl_2 .et C_6D_6 .

Déplacements chimiques (ppm) et constantes de couplage (Hz)	Espèces ^a
<i>pseudo</i> -triplet (19,5) $^1J_{(\text{P-Pt})} : 2310 \text{ Hz}$	
P_a : <i>pseudo</i> -triplet dédoublé (10,9) $^1J_{(\text{P-Pt})} : 3650 \text{ Hz}$ $^2J_{(\text{P-P})} : 14 \text{ Hz}$	
P_b : <i>pseudo</i> -triplet dédoublé (27,4) $^1J_{(\text{P-Pt})} : 3020 \text{ Hz}$ $^2J_{(\text{P-P})} : 15 \text{ Hz}$	

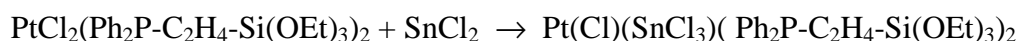
a : attributions d'après les données de la littérature [17, 18]

Analyse élémentaire, mesurée en pourcentages massiques : P : 6,20% ; Pt : 19,40% ; Sn : 11,66%. Calculée pour la formule brute $\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{Cl}_4\text{P}_2\text{PtSn}$: P : 6,32% ; Pt : 19,90% et Sn : 12,11%.

De cette manière, nous obtenons le complexe $\text{Pt}(\text{Cl})(\text{SnCl}_3)(\text{PPh}_3)_2$ avec un rendement de 80%. Le produit obtenu est pur ainsi qu'en atteste le spectre RMN ^{31}P et l'analyse élémentaire.

3.3.1.3 Préparation du complexe moléculaire d'insertion chlorotrichlorostannatobis[2-(diphénylphosphinoéthyltriéthoxysilane)]-platine(II)

Le but ici est d'appliquer la méthode précédemment décrite au complexe de platine constitué des phosphines silylées bifonctionnelles, selon la réaction suivante :



Dans un tube de Schlenk sous atmosphère d'azote, nous préparons une solution de 350 mg (0,34 mmol) de complexe $\text{PtCl}_2(\text{Ph}_2\text{P-C}_2\text{H}_4\text{-Si}(\text{OEt})_3)_2$ dans 20 ml de CH_2Cl_2 sec. A cela, nous ajoutons une solution de 2 équivalents de SnCl_2 anhydre (130 mg – 0,68 mmol) dans 2 ml d'acétone sec. L'ensemble prend progressivement une couleur orange soutenue. Nous

maintenons sous agitation à température ambiante pendant 40 minutes, puis nous concentrons jusqu'à la moitié du volume environ. L'avancement de la réaction est suivi par RMN liquide du phosphore et du proton

Nous ajoutons alors 20 ml de pentane sec afin de faire apparaître un précipité orange foncé, avant d'évaporer complètement la solution. Nous aurions obtenu une huile difficilement manipulable si nous n'avions pas provoqué la précipitation.

De même que pour le complexe avec la triphénylphosphine, nous lavons avec un mélange de 10 ml d'acétone sec et 10 ml de pentane sec. Le solide rouge brique obtenu est insoluble dans une grande variété de solvants, y compris l'acétone ou le dichlorométhane dans lesquels il a pourtant été synthétisé. C'est pour cette raison que nous avons pris une petite quantité de solution en cours de synthèse pour caractérisation par RMN liquide. Un dosage par analyse élémentaire (Pt, Sn, Si et P) est réalisé sur ce solide.

La figure 3. 9 et tableau 3. 9 présentent le spectre RMN ^{31}P liquide du milieu de synthèse ainsi que les caractéristiques reconnaissables dans le spectre.

Tableau 3. 9 : données extraites du spectre RMN ^{31}P du milieu de préparation du composé chlorotrichlorostannatobis[2-(diphénylphosphinoéthyltriéthoxysilane)]-platine(II) ; solvants CH_2Cl_2 , $\text{Me}_2\text{C}(\text{O})$ et C_6D_6 .

Déplacements chimiques (ppm)	Espèces ^a
<i>pseudo</i> -triplet (10,6) $^1J_{(\text{P-Pt})} : 3650 \text{ Hz}$	<i>cis</i> PtCl ₂ (Ph ₂ P-C ₂ H ₄ -Si(OEt) ₃) ₂ (produit de départ, peu reconnaissable dans la figure 3.9)
<i>pseudo</i> -triplet (17,2) $^1J_{(\text{P-Pt})} : 2250 \text{ Hz}$ (fleches)	$ \begin{array}{c} (\text{EtO})_3\text{SiC}_2\text{H}_4\text{PPh}_2 \cdots \text{SnCl}_3 \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{Pt} \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{Cl} \quad \quad \text{Ph}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OEt})_3 \end{array} $

a : attributions extrapolées d'après les données de la littérature [17, 18]

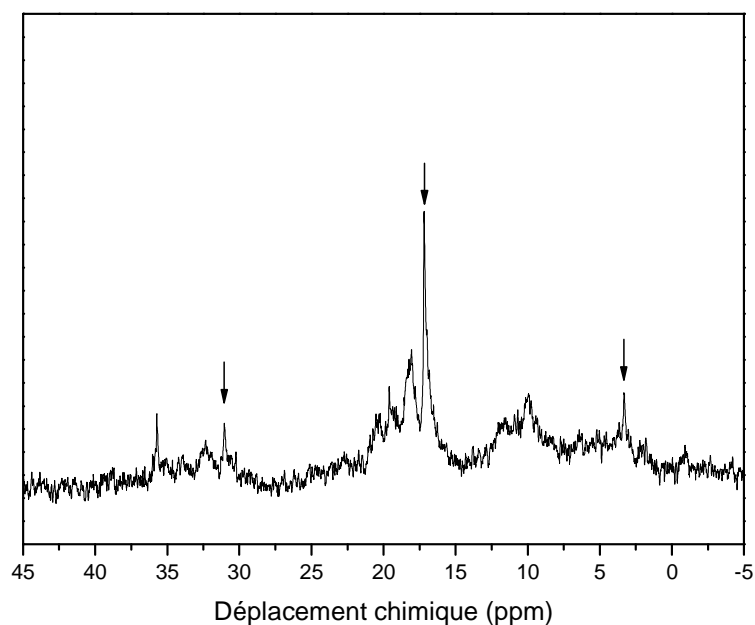


Figure 3. 9 : spectre RMN du phosphore du milieu de préparation du composé chlorotrichlorostannatobis[2-(diphénylphosphinoéthyltriéthoxysilane)]-platine(II) ; solvants CH_2Cl_2 , $\text{Me}_2\text{C}(\text{O})$ et C_6D_6 .

Le spectre est très bruité et nous ne reconnaissons que les résonances (matérialisées par les flèches) que nous avons associé au complexe *trans*-chlorotrichlorostannatobis[2-(diphénylphosphinoéthyltriéthoxysilane)]-platine(II)

La figure 3. 10 montre le spectre RMN ^1H liquide du milieu de synthèse.

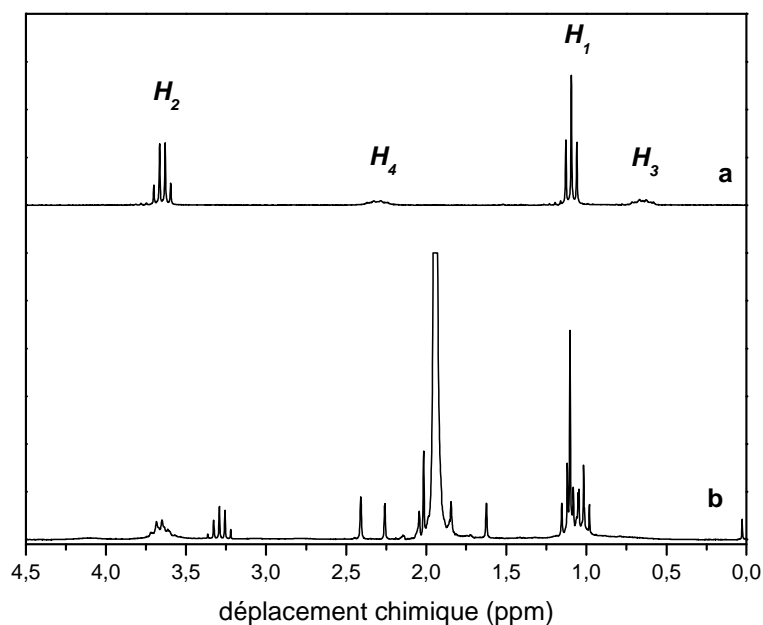
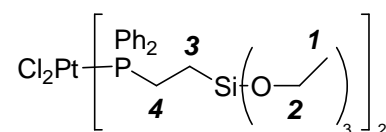


Figure 3. 10 : spectre RMN du proton du milieu de synthèse ; solvants CH_2Cl_2 , $\text{Me}_2\text{C}(\text{O})$ et C_6D_6 . a : réactif dichlorobis[2-(diphénylphosphinoéthyltriéthoxysilane)] platine(II) ; b : milieu de synthèse ; attributions des déplacements chimiques :



Dans ce spectre, nous ne retrouvons pas les résonances faibles associées aux hydrogènes 3 (0,7 ppm) et 4 (3,4 ppm) du complexe de départ, le spectre est en effet « écrasé » par l'intensité du pic intense vers 1,9 ppm du solvant acétone. Nous reconnaissons par contre les déplacements caractéristiques des hydrogènes 1 (1,1 ppm) et 2 (3,7 ppm). Enfin, nous observons l'apparition de nouvelles résonances autour de 1 ppm et 3,25 ppm.

L'analyse élémentaire du solide final donne : P : 5,20% ; Pt : 16,11% ; Si : 5,47% et Sn : 16,27%. Calculée pour la formule brute, nous avons $\text{C}_{40}\text{H}_{58}\text{Cl}_4\text{O}_6\text{P}_2\text{PtSi}_2\text{Sn}$: P : 5,13% ; Pt : 16,14%, Si : 4,65% et Sn : 12,11%.

Ces résultats nous amènent à penser que la présence de SnCl_2 , acide de Lewis, interfère avec les groupements triéthoxysilanes du ligand phosphine, provoquant sans doute une condensation en milieu anhydre partielle de ceux-ci libérant de l'éther diéthylénique

(nouvelles résonances). Ceci pourrait expliquer l'insolubilité constatée des dimères et/ou oligomères ainsi obtenus.

3.3.2 Matériaux hybrides

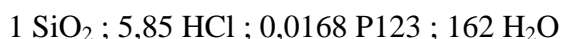
3.3.2.1 Matériau hybride mésostructuré de type SBA-15

Nous décrivons ici le protocole de synthèse du matériau catalytique de type SBA-15 (voir section 2.3 du chapitre 2). La synthèse est différente de celle des nouveaux matériaux hybrides de type PMOS (voir au paragraphe 3.2.2.2 de ce chapitre) au sens où elle se déroule en plusieurs étapes au cours desquelles les fonctionnalités sont successivement introduites. La première étape consiste à produire la structure mésoporeuse silicique pure. Celle-ci est obtenue par une méthode sol-gel en présence de micelles de tensioactifs autoassemblés jouant le rôle d'agents structurants, tel que décrit dans le chapitre 2. Ici, le précurseur de silice TEOS est hydrolysé en milieu acide, et les micelles autoassemblées sont constituées de Pluronic P123, un copolymère à blocs de polyéthylène-glycol et polypropylène-glycol de formule $(\text{PEG})_{20}(\text{PPG})_{70}(\text{PEG})_{20}$.

La porosité est générée par calcination du solide issu du gel de synthèse. La deuxième étape consiste à greffer les complexes de platine à la surface des murs poreux, par réaction des fonctions triéthoxysilane portées par le complexe avec les silanols de la surface. Enfin, la dernière étape implique la passivation des silanols restants en surface, par réaction de greffage de groupements triméthylsilyle SiMe_3 hydrophobes. En effet, la surface des matériaux PMOS, auxquels est comparé ce matériau, contient un grand nombre de groupes SiMe_3 , et sont hydrophobes. Pour obtenir une comparaison plus réaliste, la surface de ce matériau est donc également rendue hydrophobe.

3.3.2.1.1 Obtention de la silice poreuse mésostructurée de type SBA-15

La composition du gel de synthèse [19] est basée sur les rapports molaires de réactifs, ramenés à 1 mole de silice, dont les proportions sont les suivantes :



Le protocole suivant est basé sur la production de 0,1 mole de silice, soit 6 g. Une solution d'acide chlorhydrique à 1,9 mol/l est préparée à partir de 43 ml d'acide concentré commercial à 37% complété à 500 ml avec de l'eau distillée. Dans une bouteille en Téflon® de 500 ml qui s'ajuste dans un autoclave en aluminium, nous plaçons 9,74 g (1,6 mmol) de P123 auquel nous ajoutons 304 g de la solution précédente d'acide chlorhydrique. Le P123 se présentant sous la forme d'un gel pâteux qui se solubilise lentement, il est nécessaire de maintenir l'ensemble sous agitation modérée dans un bain d'eau à 45°C, jusqu'à dissolution complète.

En maintenant l'agitation et la température, 20,84 g (0,1 mol) de TEOS sont ajoutés goutte à goutte à la solution sur une durée de 30 minutes. La bouteille est ensuite refermée et la réaction se déroule pendant 20 heures dans ces conditions. Nous transférons le milieu dans l'autoclave en aluminium et l'ensemble est placé dans une étuve à 100°C pendant 24 heures.

A l'issue de cette période de vieillissement statique, l'autoclave est refroidi à la température ambiante. Nous recueillons le précipité par filtration sur Büchner. Le résidu est lavé avec 2 fois 25 ml d'acide chlorhydrique à 1 mol/l, puis 50 ml d'eau déionisée et enfin séché dans une étuve à 80°C pendant une nuit. Environ 8 g de matériau sont ainsi synthétisés, soit un rendement en silicium de 90%, établi à l'issue de la calcination.

Celle-ci va permettre de libérer la porosité en provoquant la combustion du tensioactif. Pour cela nous répartissons 5 g de matériau sur une distance de 10 cm environ au milieu d'un tube à calciner en verre de 3 cm de diamètre, qui s'ajuste ensuite dans un four tubulaire horizontal. Un balayage d'azote (environ 100 ml/min) à travers le tube est mis en place, puis le programme de température suivant est appliqué : une montée de 20°C à 450°C en 6h, suivi d'un plateau à 450°C pendant 5h, avant de laisser refroidir à température ambiante. Le balayage d'azote est changé au profit d'air sec au cours de la montée, à partir de 250°C et jusqu'à la fin du processus. Nous récupérons ainsi 3,44 g de solide blanc pulvérulent et très léger.

Une petite quantité de matériau est échantillonné et caractérisé en diffraction des rayons X (DRX) et porosimétrie à l'azote (BET).

3.3.2.1.2 Greffage des complexes $\text{PtCl}_2(\text{Ph}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OEt})_3)_2$

La deuxième étape consiste à greffer de manière covalente les complexes de platine à la surface des murs poreux, selon la réaction suivante :



Pour cela, il est nécessaire de disposer d'un solide qui ne contienne pas d'eau car les fonctions triéthoxysilane pourraient s'hydrolyser sans réagir avec les silanols de surface. Un séchage préalable est donc effectué en chauffant le matériau à 200°C sous flux d'azote pendant 15 heures.

Le calcul des quantités de complexe de platine est basé sur un rapport molaire platine sur silicium de 0,01. En admettant que la totalité du complexe réagit, cela nécessite d'utiliser 550 mg de complexe pour 3,30 g de silice calcinée.

Le mode opératoire est le suivant : 50 ml de toluène sec est ajouté au tube de Schlenk dans lequel se trouve la silice, et l'ensemble est maintenu sous agitation modérée jusqu'à une apparence homogène (translucide). Une solution de 550 mg de complexe est préparée dans 20 ml de toluène sec, puis ajoutée goutte à goutte à la suspension de silice. La solution est maintenue sous agitation à température ambiante pendant environ 1,5 heures, dans le but de permettre aux complexes de diffuser profondément à l'intérieur des canaux avant de réagir avec les silanols de surface. La température est ensuite montée à 85°C pour initier la réaction de greffage. L'ensemble est maintenu dans ces conditions pendant 24 h.

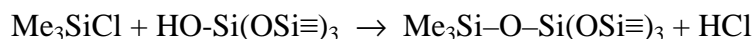
Le milieu réactionnel est alors refroidi à température ambiante avant d'être filtré sur un verre fritté sous azote, la présence éventuelle de complexe encore libre imposant de rester en conditions anhydres. Le résidu est lavé avec 3 fois 10 ml de toluène sec, puis est laissé sous vide dynamique pendant 1 nuit. La masse de solide ainsi recueillie est de 3,85 g.

L'élimination du complexe qui n'a pas réagi nécessite une extraction plus poussée qu'un simple lavage. Aussi utilisons-nous un système soxhlet qui permet une extraction plus efficace des composés solubles. Le montage est préparé en plaçant l'ensemble du solide dans une cartouche en cellulose puis en extrayant celui-ci au dichlorométhane sec pendant 1 nuit. A l'issue de cette étape, la cartouche, après avoir égoutté quelques minutes, est séchée sous vide. Nous récupérons ainsi 3,96 g de matériau.

Les caractérisations menées sur celui-ci sont détaillées dans la section 3.2 de ce chapitre, et les résultats figurent dans la section 4.3 du chapitre 4.

3.3.2.1.3 Greffage des fonctions triméthylsilyle

La réaction attendue est la suivante :



Le mode opératoire est le suivant : 2,71 g du matériau précédemment obtenu sont placés dans un tube de Schlenk de 250 ml, puis l'ensemble est maintenu sous vide à température ambiante pendant 3 heures, afin d'éliminer une grande partie de l'eau physisorbée. Nous ajoutons ensuite 60 ml de toluène sec et lorsque la suspension présente une apparence homogène nous ajoutons un large excès (3 ml par gramme de matériau) de chlorotriméthylsilane (Me_3SiCl) et portons le milieu réactionnel à 60°C pendant 1 nuit.

Le matériau est ensuite recueilli par filtration dans un tube fritté sous azote, lavé avec plusieurs portions de toluène sec (60 ml au total), puis séché sous vide pendant 4 heures.

Les caractérisations menées sur ce matériau sont détaillées dans la section 3.2, et les résultats figurent dans la section 4.3 du chapitre 4.

3.3.2.2 Matériaux mésostructurés de type PMOS

Cette section décrit le protocole de synthèse des nouveaux matériaux hybrides de la génération des organosilices mésostructurées préparées pour la première fois à la fin des années 1990 (voir paragraphe 2.3.2.2 du chapitre 2). Les solides synthétisés ici incorporent des complexes de platine. Le protocole est adapté de celui de Dufaud *et al* et comporte trois étapes successives [6]. La première implique la formation du solide mésostructuré par co-condensation, autour de micelles de tensioactif, des groupements éthoxysilane des complexes de platine avec les molécules de TEOS. Ensuite, le solide précipité subit une étape intermédiaire de silylation, dont le but est de prévenir, en passant les silanols de surface, l'effondrement de la mésostructuration lors du retrait de l'agent structurant. L'étape ultime consiste à retirer le tensioactif pour libérer la porosité. Ceci est réalisé par

extraction avec un solvant à température ambiante, une calcination aurait en effet pour conséquence de détruire les groupements organiques et organométalliques présents.

3.3.2.2.1 Formation du matériau hybride mésostructuré

La composition du gel de synthèse se base sur des rapports molaires de réactifs ramenés à 1 mole de silice. Les proportions molaires sont les suivantes :



La proportion des deux précurseurs de silice (le complexe $\text{PtCl}_2(\text{Ph}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OEt})_3)_2$ et le TEOS $\text{Si}(\text{OEt})_4$) est choisie en calculant les proportions des atomes de silicium apportés par le complexe. Dans la description qui suit, les proportions sont données pour 1 Si provenant du complexe et 99 Si venant du TEOS, et entre parenthèses figurent celles pour des proportions de 2:98, si elles diffèrent. Les quantités calculées se basent sur une obtention totale de 4,5 g – 0,075 mol de silice en considérant un rendement de 100%.

Le mode opératoire se déroule comme suit : une solution est préparée dans un erlenmeyer de 500 ml dans laquelle nous plaçons un tube à essai qui fait office de contre-pale lors de l'agitation. Nous dissolvons 4,65 g – 12,8 mmol de CTAB dans 118 g d'eau distillée, 58 ml de solution d'acide chlorhydrique à 37% (soit 0,69 moles en HCl) et 6,61 g – 0,16 mol d'acétonitrile, correspondant à la moitié de la quantité totale. Cette solution est laissée sous agitation modérée pendant 1,5 heures jusqu'à dissolution complète du tensioactif.

Nous ajoutons alors goutte à goutte 15,40 g – 74 mmol (15,20 g – 73 mmol) de TEOS sur une période de 10 à 12 minutes sous vive agitation. Au cours de l'addition, un trouble apparaît attestant de la formation du matériau. En fin d'addition, nous laissons l'ensemble sous agitation modérée pendant 10 minutes, correspondant à une période de préhydrolyse qui doit laisser le temps au premier squelette silicique de se former. A l'issue de cette période, nous ajoutons goutte à goutte en 5 à 8 minutes la solution de 0,38 g – 0,37 mmol (0,76 g – 0,75 mmol) de complexe de platine dissous dans le restant d'acétonitrile.

Le milieu réactionnel est ensuite laissé sous agitation à température ambiante pendant 3 heures, puis le solide est isolé par filtration sur papier Büchner. Il est ensuite lavé avec un volume total de 100 ml d'une solution à 1 mol/l d'acide chlorhydrique, puis avec 200 à 300

ml d'eau distillée. Après essorage sous la trompe à eau, le solide est mis à sécher à l'air pendant une nuit.

3.3.2.2.2 Stabilisation de la mésostructure par silylation

A l'issu de ce traitement le solide contient encore une grande proportion d'eau. Or dans l'étape de silylation, nous employons le réactif chlorotriméthylsilane qui s'hydrolyse très facilement. Si nous voulons favoriser la réaction de celui-ci avec la surface, il est nécessaire au préalable de sécher le solide le plus possible en le plaçant sous vide dynamique pendant environ 15 heures à température ambiante.

Le solide est ensuite dispersé dans 100 ml de toluène sec, puis, lorsque la suspension est homogène après environ 15 minutes, un excès de réactif dans une proportion de 3 ml pour 1 g de matériau est ajouté. L'ensemble est ensuite placé dans un bain d'huile préchauffé à 50°C et laissé sous agitation pendant 2,5 heures.

A l'issu du temps de réaction, le solide est recueilli par filtration sur verre fritté sous azote. Il est ensuite lavé avec entre 30 et 100 ml de toluène au total, puis séché sous vide dynamique pendant 1 nuit.

3.3.2.2.3 Extraction du gabarit : libération des pores

A ce stade, il est nécessaire d'extraire le tensioactif des canaux afin de libérer l'accès aux sites métalliques. Ceci s'effectue par lavage à l'éthanol qui est un excellent solvant du CTAB.

Le solide est donc placé dans un erlenmeyer dans lequel sont versés 40 ml d'éthanol sec préalablement désoxygéné par bullage d'azote pendant 30 minutes au moins. Le récipient est ensuite placé dans un bain d'eau à 50°C, le col bouché, et laissé sous agitation entre 20 et 50 minutes. La suspension est alors filtrée sur papier Büchner, lavée avec quelques millilitres d'éthanol désoxygéné. Cette opération d'extraction est reprise 3 fois en tout, avant que le solide final ne soit séché sous vide pendant 1 nuit.

Nous obtenons à l'issue de ces trois étapes environ 6,5 g de matériau.

Les caractérisations qui sont conduites sur le matériau figurent dans la section 3.2 de ce chapitre, et les résultats figurent dans paragraphe 4.2 du chapitre 4.

3.3.2.3 Obtention des catalyseurs hétérogènes bimétalliques platine-étain

Les performances catalytiques des matériaux hybrides synthétisés ont été évalués dans l'hydrogénation du styrène en éthylbenzène (décrit en section 3.4 de ce chapitre). Comme nous l'avons vu dans le paragraphe 2.2.2.2 du chapitre 2, il est nécessaire d'employer un co-catalyseur à base d'étain, le chlorure d'étain SnCl_2 . Il est admis que ce dernier vient s'insérer dans une des liaisons platine – chlore et créer le ligand SnCl_3^- générant ainsi le complexe catalytique vrai.

Deux manières d'introduire le chlorure d'étain dans le milieu réactionnel ont été envisagés : soit *in situ* en introduisant SnCl_2 au moment de la catalyse, dans le milieu le matériau hybride contenant le platine, soit en pré-synthétisant l'espèce active directement à partir des matériaux, formant ainsi *ex-situ* un nouveau complexe bimétallique supporté.

Le mode opératoire utilisé pour cette dernière méthode correspond aux conditions d'insertion décrites précédemment, cernées avec le complexe moléculaire analogue. Le solide est dispersé dans le dichlorométhane, puis deux équivalents de SnCl_2 sont ajoutés via une solution dans l'acétone. Nous avons d'abord pensé que la dispersion du solide dans le dichlorométhane serait inutile car dans le protocole moléculaire, celui-ci ne servait à priori qu'à solubiliser le complexe de platine. Mais une dispersion dans l'acétone seulement n'a pas permis d'obtenir des rapports molaires Sn/Pt proches de 1 dans le matériau final, ce que permet de réaliser la synthèse dans le système mixte dichlorométhane – acétone.

Le protocole suivant est basé sur l'utilisation de 2 g de matériau dont la teneur massique en platine est de 2,2%. Le mode opératoire en phase homogène implique l'ajout de 2 moles de chlorure d'étain par mole de platine. Pour effectuer cette réaction sur les matériaux, nous choisissons en plus de travailler avec un excès de 20% supplémentaire afin de s'assurer que la perte éventuelle de SnCl_2 par physisorption sur les surfaces (donc ne réagissant pas avec le platine) soit compensée.

Le mode opératoire est donc le suivant : dans un ballon de 250 ml équipé pour travailler en atmosphère inerte, 2 g de matériau (soit 0,22 mmol de platine) sont introduits, auxquels 150 ml de dichlorométhane sec sont ajoutés. Nous laissons agiter pendant environ une demi-heure afin de disperser le solide de manière homogène. Nous ajoutons ensuite une solution de 103 mg (0,54 mmol) de SnCl_2 préparée dans 40 ml d'acétone sec. Rapidement la suspension prend une teinte orangée. L'ensemble est laissé sous agitation à température ambiante pendant 15 heures.

La suspension est alors filtrée sur verre fritté de porosité 4 afin de recueillir le solide. L'excès de sel d'étain est retiré en effectuant 3 lavages à l'acétone en prenant soin de laisser imprégner le résidu entre 20 et 30 minutes avant de soutirer le filtrat. Le solide est ensuite séché à 80°C pendant environ 1 heure en étuve.

Les caractérisations qui sont conduites sur le matériau figurent dans la section 3.2 de ce chapitre, et les résultats figurent dans la section 4.4 du chapitre 4.

3.4 Tests catalytiques

Nous allons comparer les performances des complexes moléculaires et des matériaux hybrides précédemment obtenus dans la réaction d'hydrogénation du styrène en éthylbenzène. Bien que celle-ci ne présente plus d'intérêt industriel majeur, elle constitue une réaction modèle dans plusieurs publications. De plus, le styrène est une molécule relativement petite (de l'ordre de 0,7 nm de diamètre) qui ne devrait pas poser de problème de diffusion à l'intérieur des pores de nos matériaux hybrides dont le diamètre est compris entre 2,2 et 6,0 nm (nous le verrons dans les résultats au chapitre 4, section 4.2 et 4.3). Le co-catalyseur choisi est également celui le plus utilisé dans la littérature, le chlorure d'étain(II).

Dans cette section, nous décrivons tout d'abord les équipements dans lesquels se déroulent les hydrogénations avant de présenter les conditions réactionnelles d'hydrogénation et les protocoles d'analyse pour le suivi de la réaction.

3.4.1 Equipement pour l'hydrogénation

Les réactions d'hydrogénation qui sont mises en œuvre ici impliquent l'utilisation de pressions d'hydrogène assez hautes (jusqu'à 60 bar). Nous disposons au laboratoire d'une ligne dédiée, reliée à une bouteille de gaz comprimée en extérieur. Les réactions se déroulent dans un autoclave en acier, de marque Parr-Equilabo, d'un volume total de 300 ml, équipé d'un manomètre à aiguille, d'un thermocouple, d'une entrée et d'une purge pour gaz et enfin d'une vanne qui permet de soutirer la phase liquide. A l'intérieur, nous plaçons le mélange réactionnel dans un béc​her en verre ajusté aux dimensions de l'autoclave en acier. Un barreau magnétique permet l'agitation du milieu via un agitateur magnétique placé en dessous. Le chauffage est assuré par un manteau chauffant placé autour de l'autoclave. Les figures 3.11 et 3.12 montrent une vue générale et une vue en coupe de l'appareillage.

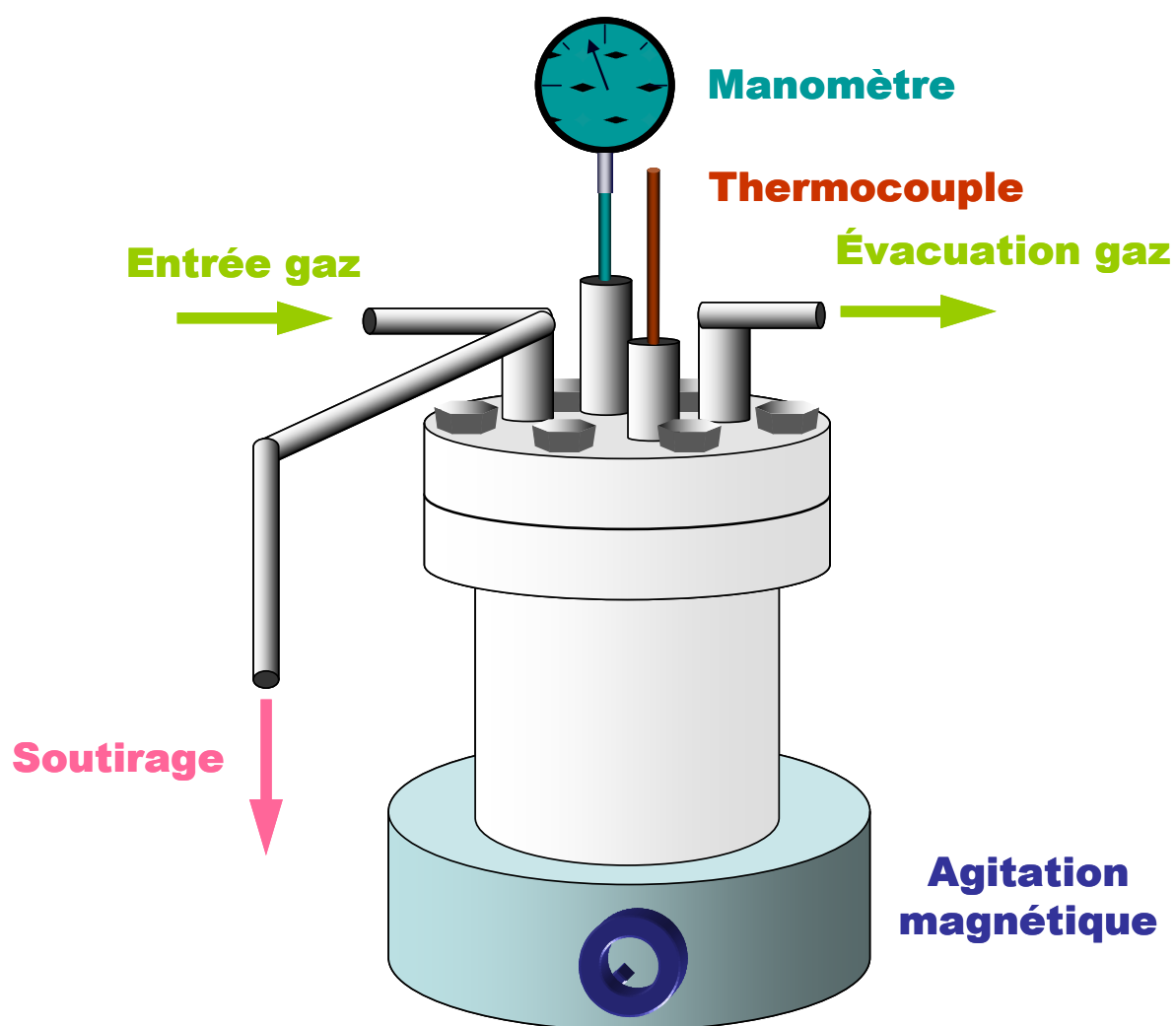


Figure 3. 11 : représentation schématique du montage d'hydrogénation

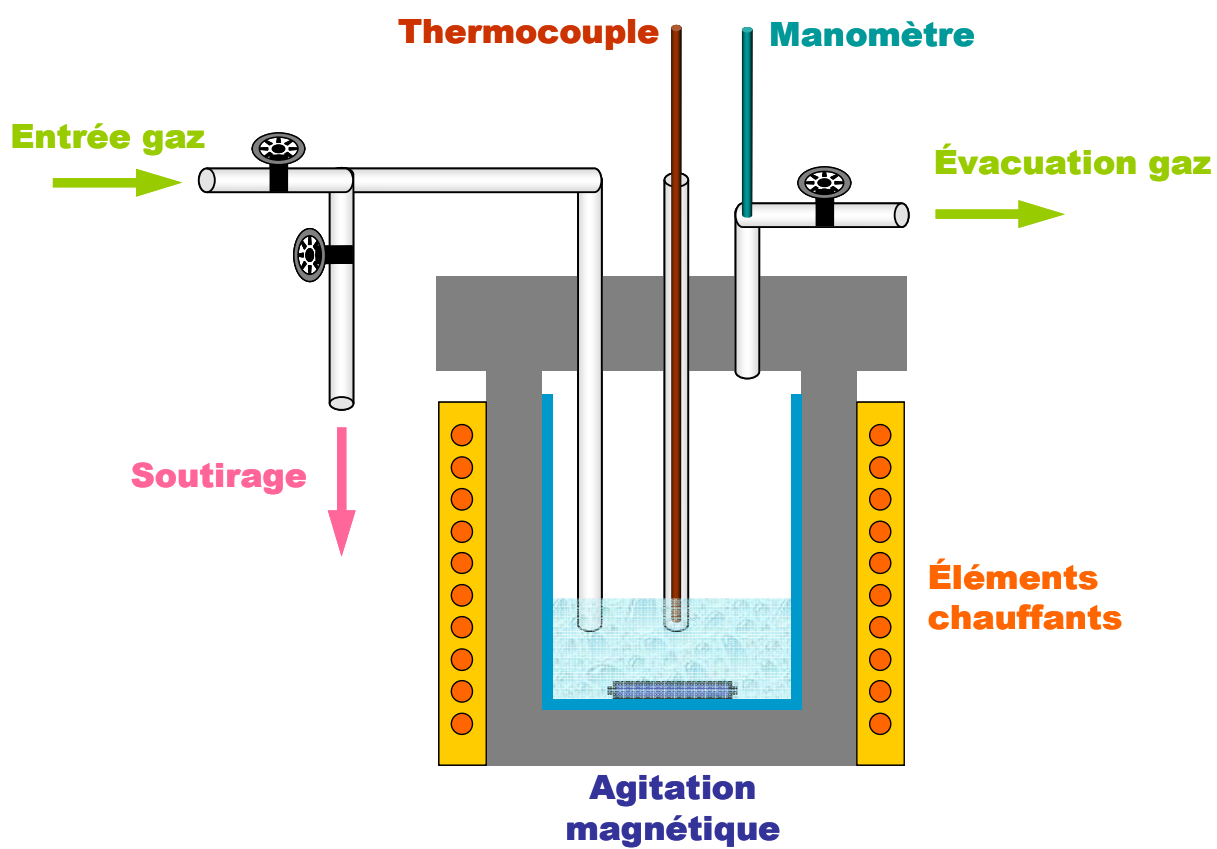


Figure 3. 12 : représentation schématique de l'intérieur du montage d'hydrogénation.

3.4.2 La réaction d'hydrogénation du styrène.

La préparation du mélange réactionnel a lieu dans une fiole jaugée de 50 ml : le catalyseur est pesé, puis quelques millilitres de dichlorométhane, solvant principal, sont ajoutés pour « mouiller » le solide (ou le dissoudre s'il s'agit du catalyseur moléculaire). Nous ajoutons ensuite le styrène, l'étalon interne, puis un volume connu d'acétone, co-solvant de la réaction. Selon la manipulation, le co-catalyseur est ajouté en même temps que l'acétone dans lequel il a été préalablement dissous. Enfin, nous complétons à 50 ml avec du dichlorométhane.

L'ensemble est soigneusement homogénéisé avant d'être rapidement transféré dans le réacteur. Une fois le réacteur fermé et connecté aux gaz sous pression, nous purgeons le montage avec d'abord deux fois 10 bar d'azote pour chasser l'oxygène, puis une fois avec de l'hydrogène (20 bar). Le réacteur est ensuite mis à la pression de travail.

A ce moment là, un premier volume de milieu réactionnel est prélevé (1,5 ml approximativement). Celui-ci est directement soutiré dans un pilulier spécialement adapté pour l'analyse automatique par chromatographie en phase gazeuse (GC).

La montée en température est alors engagée. Il faut typiquement 10 minutes pour que la température se stabilise à 80°C. Un léger dépassement est souvent observé, la température montant autour de 85°C avant de revenir à la consigne. La pression dans le système monte lentement pour se stabiliser autour de 47 bar, ceci étant surtout dû à l'expansion thermique de l'atmosphère d'hydrogène surmontant la phase liquide et dans une moindre mesure à l'évaporation partielle des solvants.

Périodiquement, une petite quantité de phase liquide est soutirée du milieu afin de suivre la progression de la réaction. Nous estimons le volume à 2 ml, incluant le petit volume servant à purger le système de soutirage.

3.4.3 Dosage par chromatographie en phase gazeuse

L'instrument sur lequel les dosages des constituants du mélange sont réalisés est un chromatographe en phase gazeuse commercial Varian CP-3800 équipé d'un échantillonneur automatique Varian CP-8400 pour l'injection et d'un détecteur à ionisation de flamme. Les conditions d'analyse sont les suivantes : température de l'injecteur : 250°C ; température du détecteur : 300°C et la température du four est programmée comme suit : un plateau à 50°C entre 0 et 6 minutes, puis une rampe de 50 à 80°C entre 6 et 8 minutes (soit 15°C / min), et enfin une rampe de 80 à 110°C entre 8 et 9 minutes (soit 30°C / min). L'analyse est alors terminée.

La colonne utilisée est une colonne capillaire de modèle Varian CP-Sil5CB, de longueur 30 m, de diamètre interne 0,32 mm et dont l'épaisseur de la phase stationnaire (polydiméthylsiloxane) vaut 0,25 µm. Le débit d'azote porteur est maintenu à 2 ml/min. Le volume d'injection est de 1 µl avec un *split ratio* de 1:100 lorsque nous utilisons un étalon interne, ou bien l'échantillonneur automatique effectue le mélange avec l'étalon externe (1 µl et 1 µl de mélange réactionnel, *split ratio* : 1:100). Dans tous les cas, un échantillon est injecté entre 3 à 5 fois afin de mesurer la reproductibilité des injections.

Dans ces conditions, un chromatogramme typique pour un mélange réactionnel, est présenté dans la figure 3. 13.

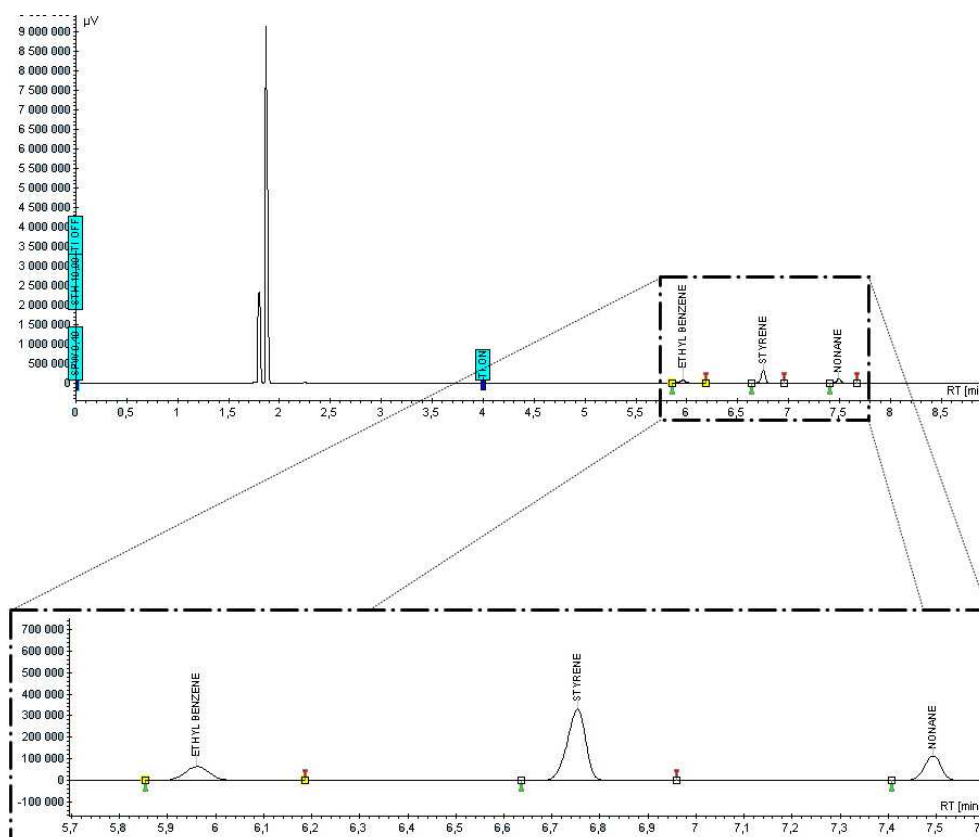


Figure 3. 13 : chromatogramme typique de mélange réactionnel réel.

Les temps de rétention sont les suivants : les solvants sortent en premier (acétone à 1,8 min, dichlorométhane à 1,9 min) puis l'éthylbenzène (produit) à 5,95 min, le styrène (réactif) à 6,75 min et enfin le nonane (étalon) à 7,5 min.

3.4.4 Traitement des données issues du dosage chromatographique

Les aires des pics de chromatographie sont directement proportionnelles à la quantité de composés présents dans le mélange injecté. Le nonane est utilisé comme étalon. C'est un spectateur de la réaction d'hydrogénation, dont l'aire du pic sur les chromatogrammes ne varie pas lors de la progression de la réaction. La linéarité de la réponse du détecteur FID a été vérifiée dans la gamme de concentrations (réactif, produit et étalon) à l'intérieur de laquelle la réaction se déroule.

La progression de la réaction est donc présentée sous la forme de courbes montrant la conversion du styrène en fonction du temps. Le calcul se fait à partir de la moyenne du rapport des aires du styrène et du nonane pour les trois à cinq dosages d'un même soutirage. Cette valeur est ensuite rapportée à celle du début de la réaction. La formule s'écrit donc :

$$Conversion_{t=x}^{(\%)} = 100 \times \left(1 - \frac{\left(\frac{Aire^{styrène}}{Aire^{nonane}} \right)_{t=x}}{\left(\frac{Aire^{styrène}}{Aire^{nonane}} \right)_{moy}} \right) / \left(\frac{Aire^{styrène}}{Aire^{nonane}} \right)_{t=0} \bigg/ \left(\frac{Aire^{styrène}}{Aire^{nonane}} \right)_{moy}$$

L'incertitude constatée lors de la répétition des dosages sur un même soutirage est exprimée par la « dispersion » des rapports d'aire, mesurée par l'écart-type autour de la moyenne de ces rapports. Elle s'exprime en pourcentage selon la formule suivante :

$$dispersion(\%) = 100 \times \frac{\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \left(\left(\frac{Aire^{styrène}}{Aire^{nonane}} \right)_i - \left(\frac{Aire^{styrène}}{Aire^{nonane}} \right)_{moy} \right)^2}{n}}}{\left(\frac{Aire^{styrène}}{Aire^{nonane}} \right)_{moy}}$$

Lorsque la méthode d'étalon externe est utilisée, nous constatons que cette valeur varie de 1 à 2%, tandis que la méthode d'étalon interne permet de l'abaisser autour de 0,2%. Cependant, dans la majorité des dosages, la méthode de l'étalon externe a été utilisée. De plus, avec cette méthode, lorsque les conversions initiales sont nulles ou très faibles (correspondant à une vitesse initiale nulle ou très petite) nous avons constaté que le premier soutirage donne souvent une valeur de conversion négative, à environ -2%. Nous avons attribué ceci à l'évaporation du solvant lors du soutirage à chaud, provoquant une légère augmentation de la concentration en styrène par rapport à t = 0 soutiré à froid. Dans ce cas là, pour les soutirages suivants de cette réaction, nous avons corrigé les valeurs de conversion.

3.4.5 Mise au point des conditions réactionnelles

Avant d'évaluer la réactivité catalytique de nos matériaux hybrides il est nécessaire de mettre au point les conditions opératoires de la réaction d'hydrogénation. Pour ce faire,

l'influence de plusieurs paramètres telle la température, la pression d'hydrogène ou la nature du solvant a été étudiée, ce qui nous a permis de définir les conditions les plus appropriées pour évaluer les catalyseurs.

Pour mener cette étude, nous avons utilisé le complexe moléculaire *cis*-PtCl₂(PPh₃)₂ auquel nous adjoignons *in situ* le co-catalyseur SnCl₂. Le solvant que nous avons choisi est un mélange d'acétone et de dichlorométhane. En effet, Bailar *et al.* ont comparé les influences des solvants pour leurs études sur des polyoléfines et des acides gras insaturés (voir le paragraphe 2.2.2.2.1 du chapitre 2) et proposé que le dichlorométhane était moins toxique et plus à même de solvater les espèces intermédiaires que les mélanges benzène ou toluène avec le méthanol. La présence du co-solvant acétone est nécessaire car SnCl₂ n'est pas soluble dans le dichlorométhane. Le volume total du milieu réactionnel est fixé à 50 ml (5 ml d'acétone et 45 ml de dichlorométhane) afin de permettre de soutirer plusieurs petits volumes au cours de la réaction tout en maintenant le tuyau de soutirage et la gaine de mesure de température sous la surface.

Les influences de la pression d'hydrogène et de la température de réaction sur la performance catalytique du système bimétallique ont été évaluées. Notre choix s'est arrêté sur une pression de 40 bar et une température de 80°C car ces conditions offrent une vitesse de conversion de styrène aisément mesurable et quasi-totale en trois heures de réaction (paragraphe 4.5.1 du chapitre 4). De plus, le solvant dichlorométhane se décompose à des températures au-delà de 120°C [20], nous restons donc prudemment en dessous de cette valeur.

La concentration en platine dans le volume de réaction a été calculée de manière à utiliser, dans les réactions de catalyse hétérogènes subséquentes, entre 80 et 150 mg de matériau hybride avec une teneur en platine à 2% en masse. Cela revient à consommer entre 7 et 12 mg de complexe PtCl₂(PPh₃)₂ par réaction. La quantité de co-catalyseur utilisée dans les études de la littérature est généralement en large excès (voir tableau 2.3), mais nous avons constaté qu'un seul équivalent était suffisant pour faire fonctionner le cycle catalytique. Ceci sera mis en évidence dans le chapitre 4 consacré aux résultats.

Le rapport molaire du réactif sur le catalyseur a été étudié également par le groupe de Bailar. Les auteurs utilisent en général un rapport de 60, ce qui paraît très petit. Cela

impliquerait que nous devions utiliser beaucoup de catalyseur, ou hydrogéner très peu de styrène à la fois. Nous avons donc choisi de travailler avec des rapports de 500 et de 5000.

Enfin, nous avons bien entendu vérifié qu'en l'absence de platine et d'étain, ou en présence d'un seul d'entre eux, aucune conversion du styrène n'a lieu.

Les conditions standard que nous mettons en œuvre dans une expérience typique de cette étude sont donc les suivantes :

- Pression d'hydrogène : 40 bar
- Température : 80°C
- Solvants : CH_2Cl_2 et co-solvant : acétone (5 ml), pour un volume total de 50 ml
- Rapport molaire styrène – catalyseur : 500
- Concentration en platine : 15 μmol / 50 ml

3.5 Références

- [1] S. Brunauer, L. S. Deming, W. E. Deming, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, 62, 1723.
- [2] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, 60, 309.
- [3] E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73, 373.
- [4] A. Galarneau, D. Desplantier, R. Dutartre, F. Di Renzo, *Microporous Mesoporous Mater.* **1999**, 27, 297.
- [5] J. C. P. Broekhoff, J. H. de Boer, *J. Catal.* **1968**, 10, 377.
- [6] V. Dufaud, F. Beauchesne, L. Bonneviot, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2005**, 44, 3475.
- [7] in *Cambridge Crystallographic Data Centre* (<http://www.ccdc.cam.ac.uk>)
- [8] A. Michalowicz, *J. Phys. IV* **1997**, 7, 235.
- [9] A. Michalowicz, *EXAFS pour le MAC*, Société Française de Chimie, **1991**.
- [10] J. M. Deleon, J. J. Rehr, S. I. Zabinsky, R. C. Albers, *Phys. Rev. B* **1991**, 44, 4146.
- [11] S. I. Zabinsky, J. J. Rehr, A. Ankudinov, R. C. Albers, M. J. Eller, *Phys. Rev. B* **1995**, 52, 2995.
- [12] J. J. Rehr, J. M. Deleon, S. I. Zabinsky, R. C. Albers, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 5135.
- [13] J. R. McBride, G. W. Graham, C. R. Peters, W. H. Weber, *J. Appl. Phys.* **1991**, 69, 1596.
- [14] J. Uddin, J. E. Peralta, G. E. Scuseria, *Phys. Rev. B* **2005**, 71, 155112.

- [15] D. Fraccarollo, R. Bertani, M. Mozzon, U. Belluco, R. A. Michelin, *Inorg. Chim. Acta* **1992**, *201*, 15.
- [16] O. Krocher, R. A. Koppel, M. Froba, A. Baiker, *J. Catal.* **1998**, *178*, 284.
- [17] P. S. Pregosin, S. N. Sze, *Helv. Chim. Acta* **1978**, *61*, 1848.
- [18] S. Carr, R. Colton, D. Dakternieks, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *249*, 327.
- [19] D. Margolese, J. A. Melero, S. C. Christiansen, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 2448.
- [20] Services_Techniques_et_Médicaux_de_l'INRS, (Ed.: INRS), **1997**.

CHAPITRE 4

RESULTATS ET DISCUSSION

4.1 Introduction

L'objet de ce projet est de concevoir puis de synthétiser des catalyseurs à base de nouveaux matériaux hybrides mésoporeux organoplatiniques – siliciques. Ceux-ci s'apparentent aux organo-silices mésoporeuses appelées Periodic Mesoporous OrganoSilicas (PMOS) décrites pour la première fois à la fin des années 1990 et qui font depuis l'objet d'une attention particulière en raison, parmi d'autres, de leurs applications potentielles comme catalyseurs.

Les matériaux nouveaux ont ainsi été synthétisés et caractérisés par une grande variété de techniques complémentaires. Leurs propriétés sont comparées à celles d'un matériau mésoporeux silicique de type SBA-15, fonctionnalisé par le même complexe organoplatinique, qui sert ainsi de référence puisque cette dernière méthode de modification est déjà connue. La comparaison des deux familles de matériaux est également menée du point de vue de l'activité catalytique, et pour cela, la réaction d'hydrogénation de la double liaison vinylique du styrène a été choisie. Celle-ci nécessite la présence d'un co-catalyseur chlorure d'étain(II), qu'il est possible d'ajouter soit directement dans le milieu réactionnel (*in situ*), soit préalablement par contact avec les matériaux contenant les complexes de platine (*ex situ*). Les activités catalytiques des matériaux sont comparées à celle de la réaction catalysée par un complexe moléculaire homogène de type $\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ associé à SnCl_2 , analogue aux complexes immobilisés.

Le chapitre a donc été divisé en plusieurs sections, la première concerne la synthèse et la caractérisation en profondeur des nouveaux matériaux hybrides de type PMOS (section 4.2). Ensuite, nous allons décrire les caractéristiques du matériau de référence SBA-15 (section 4.3), avant de nous intéresser à la préparation des catalyseurs d'hydrogénation *ex situ* par contact des matériaux avec SnCl_2 (section 4.4). Dans chacune de ces sections, la caractérisation des matériaux se divise selon trois axes. Le premier concerne l'analyse de la structure poreuse globale, les techniques utilisées comprennent donc la diffraction aux petits angles des rayons X sur poudre (DRX) et la porosimétrie à l'azote (BET). Le deuxième concerne l'analyse quantitative des constituants des matériaux, et comprennent l'analyse élémentaire (AE) et la thermogravimétrie (TG). Enfin, le dernier axe met en évidence la nature et l'environnement du complexe immobilisé. Pour cela, nous faisons

appel à l'analyse élémentaire ainsi qu'aux techniques spectroscopiques de résonance magnétique nucléaire (phosphore, silicium). La spectroscopie d'absorption de rayons-X (EXAFS) des matériaux est regroupée dans la section 4.5. La section 4.6 aborde la réactivité catalytique des matériaux. Nous commencerons par rapporter les résultats de l'étude de catalyse homogène préalable qui nous a permis d'une part de cerner les conditions réactionnelles et d'autre part de vérifier l'influence de paramètres clé. Sur cette base, nous avons ensuite testé les comportements des matériaux dans les conditions *in situ* et *ex situ*. Enfin, la dernière section sera consacrée à la discussion de l'ensemble des résultats.

4.2 Matériaux de type PMOS

Ces matériaux sont obtenus via une méthodologie de synthèse simple et rapide comparée aux autres protocoles mieux connus de fonctionnalisation de silice par des complexes métalliques. Nous avons suivi le protocole établi par Dufaud *et al.* Le principe repose, comme pour tout solide mésostructuré, sur la polymérisation de précurseurs de silice autour de tensioactifs auto-assemblés en micelles. Le CTAB utilisé ici a la propriété de s'organiser en micelles cylindriques en un arrangement 2D hexagonal. L'originalité concerne donc l'utilisation d'un mélange de précurseurs de silice : le complexe $\text{PtCl}_2[\text{PPh}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OEt})_3]_2$ contient deux groupes triéthoxysilane portés par les ligands phosphine capables de co-condenser avec le tétraéthoxysilane (TEOS), précurseur de silice pure.

Rappelons qu'afin de conserver l'intégrité des sites de coordination du platine dans les complexes dichlorobis(phosphine)platine(II), il est nécessaire de ne pas les exposer à des conditions de température trop élevées ou de pH basique. Ceci justifie l'emploi de conditions de synthèse silicique proches de celles du groupe de Stucky (pH acide, température ambiante et temps de réaction relativement courts). Il est également important d'assurer la plus haute dispersion possible des complexes dans le matériau final, ce qui implique de disperser les complexes moléculaires précurseurs dans le milieu aqueux de synthèse silicique. Leur solubilité dans l'eau étant nulle, il est nécessaire de les dissoudre au préalable dans un solvant qui soit miscible à l'eau, l'acétonitrile dans notre cas. Enfin, de manière à prévenir l'effondrement de la structure mésoporeuse, nous procédons à une silylation avant le retrait du tensioactif – gabarit. Le réactif est ici censé réagir avec les silanols libres et les passiver.

Nous avons obtenu plusieurs lots de matériaux de type PMOS que nous avons caractérisés en profondeur et utilisés pour les réactions stoechiométrique et catalytique. La méthode de synthèse utilisée suit une trame commune pour tous les matériaux. Deux d'entre eux sont préparés par un protocole identique et se distinguent par leur teneur massique en platine : le lot appelé Pt@PMOS-16 affiche une teneur de 1,2% et le lot Pt@PMOS-19, 2,5%. Deux autres matériaux nommés Pt@PMOS-20 et Pt@PMOS-21 ont été préparés de la même manière que Pt@PMOS-19, à l'exception de la durée de silylation précédant le retrait du

gabarit. Leurs teneurs massiques en platine sont respectivement de 2,0% et 2,1%. Enfin, un dernier solide ne contenant pas de complexe de platine a été préparé et sert de référence pour les caractérisations et la réactivité. Dénommé SBA-3mod (pour SBA-3 modifiée en référence au matériau décrit initialement par le groupe de Stucky [1]), il est obtenu via une séquence de synthèse identique à Pt@PMOS-16 ou -19. Sa synthèse se distingue de celle d'une silice SBA-3 essentiellement par l'utilisation de co-solvant dans le gel de synthèse et par la silylation précédant l'extraction du gabarit.

Les caractérisations sont regroupées selon les trois domaines dont nous avons parlé en introduction : d'abord les aspects de structure et de texture, ensuite les aspects quantitatifs et enfin l'aspect concernant la nature du site de coordination.

4.2.1 Caractérisations structurales et texturales des matériaux

Ce premier groupe de techniques de caractérisations auquel sont soumis les matériaux va nous permettre de vérifier si la méthode de synthèse utilisée donne des solides mésostructurés.

4.2.1.1 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons-X aux bas angles est utilisée pour mettre en évidence l'arrangement des canaux créés par les micelles de tensioactifs.

La figure 4. 1 montre les diffractogrammes mesurés entre 1 et 7 degrés (2θ) des matériaux Pt@PMOS-16 et Pt@PMOS -19, comparée à celle de SBA-3mod. Les mesures sont prises sur les matériaux finaux, après silylation et retrait du gabarit.

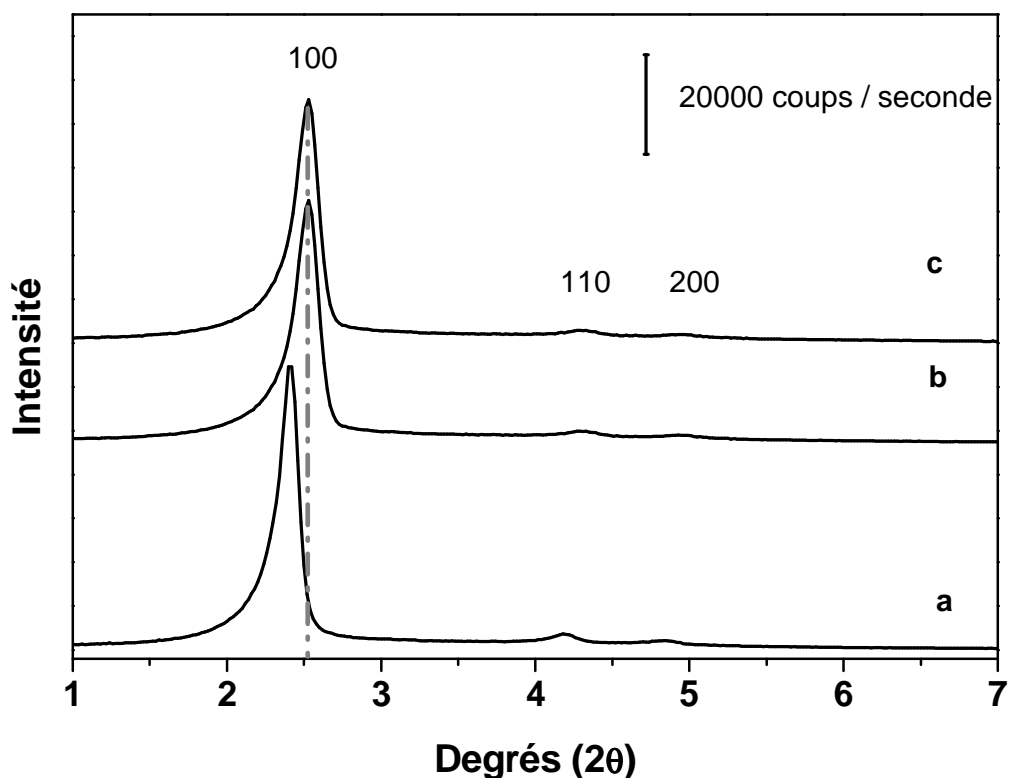


Figure 4. 1 : diffractogramme de rayons X de matériaux PMOS à teneurs massiques variables en platine. **a** : SBA-3mod (0% Pt) ; **b** : Pt@PMOS-16 (1,2% Pt) ; **c** : Pt@PMOS-19 (2,5% Pt)

Les trois matériaux présentent un diffractogramme semblable. Il y a un pic principal situé vers $2,5^\circ$ suivi de deux pics moins intenses entre 4 et 5° . Cette figure peut être indexée dans un système cristallographique et il est possible d'attribuer les pics à des diffractions sur des plans réticulaires indexés par des indices de Miller hkl (paragraphe 3.2.2 du chapitre 3). Les matériaux présentent un arrangement 2D hexagonal ($p6mm$) des pores et nous pouvons attribuer les trois pics sus-cités aux diffractions sur les plans 100, 110 et 200 tel que montré sur la figure 4. 1. Notons que la position du pic de diffraction du plan 100 pour le matériau SBA-3mod est décalée vers la gauche par rapport à celle des deux autres matériaux. Cela se traduit par une distance inter-réticulaire plus grande, comme montré dans le tableau 4. 1.

La figure 4. 2 compare les figures de diffraction des matériaux Pt@PMOS-19, -20 et -21 après silylation et retrait du gabarit. Ces matériaux diffèrent par la durée de la silylation de stabilisation intermédiaire.

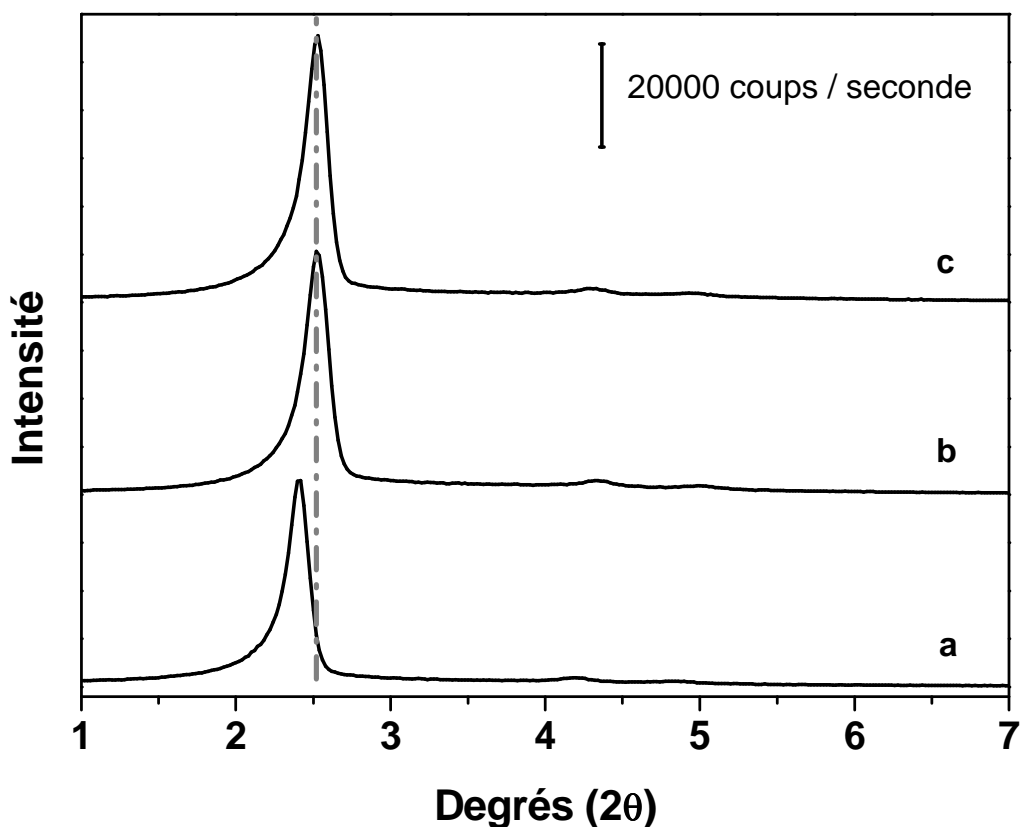


Figure 4. 2 : diffractogramme de rayons X de matériaux Pt@PMOS (Pt \approx 2% en masse), à durée de stabilisation variable. **a** : Pt@PMOS-20 (90 min) ; **b** : Pt@PMOS-21 (120 min) ; **c** : Pt@PMOS-19 (150 min)

Ici comme dans la figure précédente, nous observons un diffractogramme semblable pour chaque matériau, composé d'un pic intense et de deux pics plus petits. Nous concluons de la même manière à un arrangement 2D hexagonal des canaux.

Le tableau 4. 1 récapitule les données structurales déduites des diffractogrammes pour les matériaux que nous venons de voir.

Tableau 4. 1 : comparaison des données de diffraction des rayons X des matériaux PMOS (après stabilisation par silylation et extraction du gabarit).

Echantillon	[Pt]	Durée de stabilisation	distance d_{100} ^a	distance a_0 ^b
	% massique	minutes	nm	nm
SBA-3mod	0	150	3,7	4,2
Pt@PMOS-16	1,2	150	3,4	4,0
Pt@PMOS-20	2,0	90	3,7	4,2
Pt@PMOS-21	2,1	120	3,5	4,0
Pt@PMOS-19	2,5	150	3,5	4,0

a : distance issue du pic de diffraction principal ;

b : distance entre 2 centres de pores ($a_0 = 2/\sqrt{3} \times d_{100}$)

Nous venons de le mentionner, les structures poreuses obtenues pour chaque solide sont 2D hexagonale ($p6mm$). De plus, les distances d_{100} du pic le plus intense, reliées à la position du pic par la loi de Bragg, sont en adéquation avec l'utilisation de micelles cylindriques de CTAB (chaînes carbonées de 16 carbones) comme agents structurants [1].

A partir de la distance d_{100} , il est possible de calculer la distance a_0 qui sépare les centres de chaque canal, tel que cela figure dans le tableau 4. 1. C'est sur cette grandeur que nous nous basons pour apprécier les différences entre les matériaux.

La présence de complexe semble provoquer une légère diminution des distances a_0 : de 4,2 nm pour SBA-3mod, cette distance passe à 4,0 nm pour Pt@PMOS-16 et Pt@PMOS-19, soit une diminution de 5%. Entre ces deux derniers, la distance est identique, la quantité de complexe incorporée ne semble donc pas avoir d'effet significatif. Enfin, l'effet de la durée de la silylation intermédiaire est montré par la comparaison des matériaux Pt@PMOS-20, -21 et -19. La distance entre centres de pores passe de 4,2 nm pour 90 minutes de réaction à 4,0 nm pour 120 et 150 minutes.

L'évolution des diffractogrammes au cours de la synthèse d'un autre matériau synthétisé de la même manière que ceux que nous venons de décrire est visible dans la figure A.3 de l'annexe A. Ceci nous permet de constater que l'arrangement hexagonal des canaux est

présent dès la première étape de synthèse et que la mésostructuration est maintenue lors des étapes de silylation et d'extraction.

La diffraction des rayons-X ne permet cependant pas d'appréhender entièrement la structure poreuse de nos matériaux. Il est nécessaire pour cela d'utiliser une technique de porosimétrie afin d'accéder à la taille des pores, à l'épaisseur des murs, au volume poreux ainsi qu'à la surface spécifique. Ceci fait l'objet du paragraphe suivant.

4.2.1.2 Porosimétrie par adsorption d'azote

Cette technique, aussi appelée analyse BET, est appliquée aux matériaux après libération de la porosité.

Nous avons rassemblé dans la figure 4. 3 les isothermes d'adsorption – désorption d'azote à 77 K des échantillons de Pt@PMOS-16, -19 et SBA-3mod. La comparaison de ces données permet donc de mettre en évidence l'effet de la présence et de la quantité de complexe de platine dans ces matériaux.

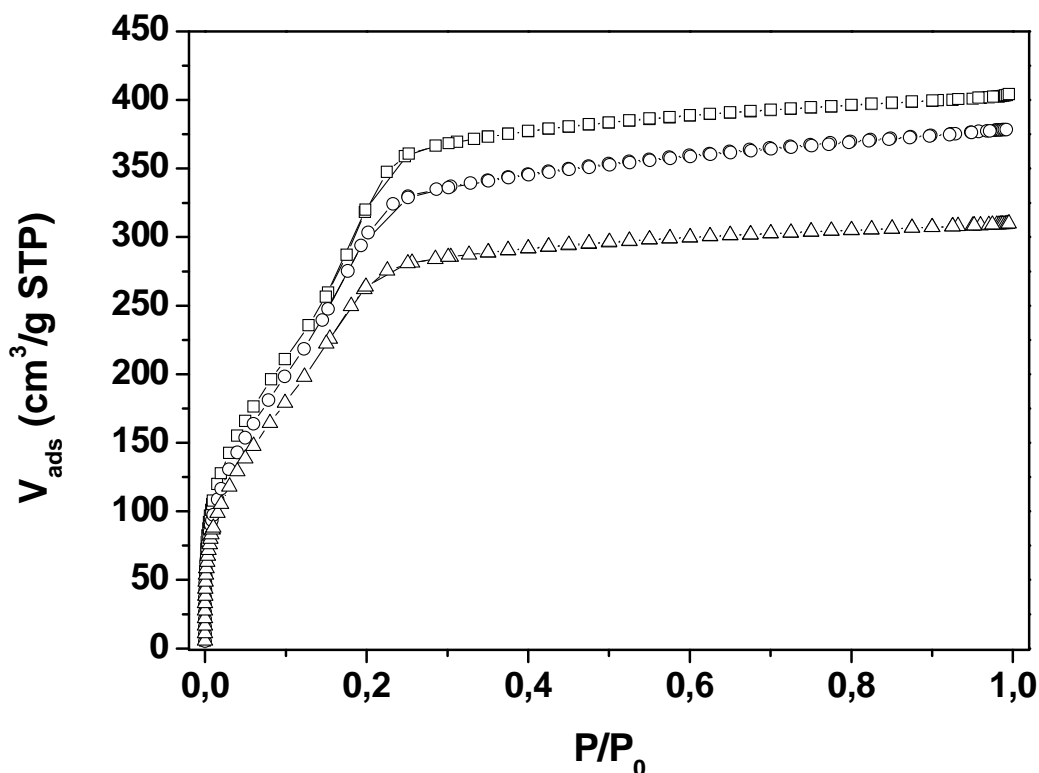


Figure 4. 3 : isothermes d'adsorption – désorption d'azote à 77 K des matériaux PMOS à teneurs massiques variables en platine. -□- : SBA-3mod (0%) ; -○- : Pt@PMOS-16 (1,2%) ; -△- : Pt@PMOS-19 (2,5%).

Les trois matériaux montrent une isotherme de type IV selon la classification de Brunauer (section 3.2.3 du chapitre 3). Les isothermes sont cependant distordues puisque la marche entre les deux plateaux se trouve à une petite pression partielle, vers 0,2. La zone comprise entre 0,05 et 0,2 ne présente donc pas la rupture de pente attendue.

La hauteur du plateau final correspond au volume maximum d'azote adsorbé et donc nous donne une indication sur le volume poreux. Nous constatons que les hauteurs du plateau sont inférieures pour les deux matériaux contenant le complexe par rapport à celle du matériau sans platine. Ceci pourrait attester qu'une part du complexe occupe une partie du volume poreux.

Il est possible de calculer la taille des pores à partir des isothermes. La figure 4. 4 présente la distribution des diamètres de pores des matériaux dont nous venons de voir les isothermes. Elle est issue de la modélisation proposée par Broekhoff et deBoer (BdB) (section 3.2.3 du chapitre 3).

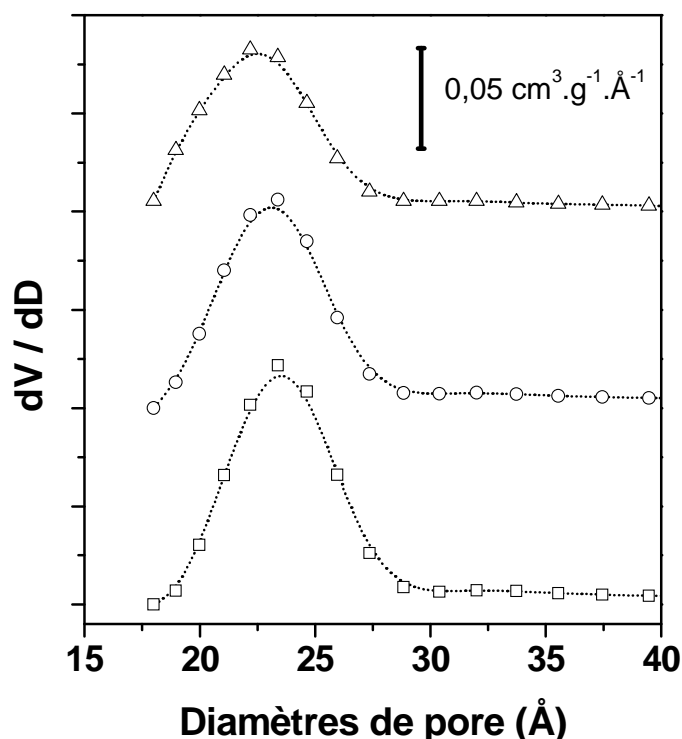


Figure 4. 4 : distribution des diamètres de pores des matériaux PMOS à teneur variable en platine. Modélisation BdB.

-□- : SBA-3mod (0%) ; -○- : Pt@PMOS-16 (1,2%) ; -△- : Pt@PMOS-19 (2,5%).

Les distributions se présentent sous la forme de courbes gaussiennes, avec un maximum autour d'une valeur de 23 Å et une largeur à mi-hauteur de 6 Å environ. Le tableau 4. 2 récapitule l'ensemble des données de traitement des isothermes des trois matériaux : surface spécifique, diamètres des pores, volume poreux total et paramètre C_{BET} . Figurent dans ce tableau deux méthodes de calcul du diamètre des pores : BdB et BJH-adsorption.

Cette dernière est incluse ici pour des raisons de comparaison avec d'autres études, car c'est cette modélisation qui est la plus fréquemment utilisée dans la littérature.

Tableau 4. 2 : caractéristiques texturales des matériaux SBA-3mod, Pt@PMOS-16 et Pt@PMOS-19.

Echantillon	[Pt]	S_{BET}	Diamètre des pores		Epaisseur des murs ^a	Volume poreux total ^b	C_{BET}
			BdB	BJH <i>ads</i>			
	% _{mass}	m ² /g	nm	nm	nm	cm ³ /g STP	
SBA-3mod	0	1070	2,4	2,0	1,9	0,62	33
Pt@PMOS-16	1,2	1030	2,4	2,2	1,6	0,58	30
Pt@PMOS-19	2,5	940	2,3	2,1	1,8	0,48	29

a : déduit de la distance entre centres de pores a_0 donnée par la DRX : $e = a_{0(\text{DRX})} - \varnothing_{(\text{BDB})}$

b : mesuré à $P/P_0 = 0,99$

Nous constatons tout d'abord que la surface spécifique diminue avec la présence d'une part croissante de complexe. Le matériau SBA-3mod possède en effet une surface spécifique élevée (1070 m²/g), tandis que celles des matériaux Pt@PMOS-16 et Pt@PMOS-19 se situent autour de 1030 et 950 m²/g respectivement. La même tendance est observée pour les volumes poreux. Ceci pourrait être une indication de la présence de celui-ci, occupant une partie du volume poreux.

Le calcul du volume microporeux ne figure pas sur ce tableau car la méthode de l'extrapolation à l'origine du plateau de la courbe *t-plot* (volume d'azote adsorbé en fonction de l'épaisseur du film d'adsorbat) n'est pas possible ici. Cette courbe ne présente en effet pas de plateau (figure A.18 en annexe A).

Le paramètre C_{BET} permet de quantifier l'interaction de l'azote avec la surface. Il varie en effet entre une valeur basse (10 à 30) pour une surface apolaire et une valeur haute (100 à 120) pour une surface polaire (section 3.2.3 du chapitre 3). Les paramètres C_{BET} sont ici proches de la valeur limite inférieure, les surfaces de nos matériaux sont donc plutôt hydrophobes. Ceci nous amène à penser que nous avons une couverture totale des groupes

polaires de surface lors de la silylation. Notons enfin que la différence entre les matériaux est trop petite pour pouvoir significativement conclure à un effet de la présence des complexes.

Les diamètres de pores et l'épaisseur des murs n'évoluent pas significativement avec la présence ni une part croissante de complexe, ceci, quelque soit la modélisation choisie.

En résumé, concernant les caractérisations structurales et texturales des matériaux PMOS, nous pouvons dire que la méthode de synthèse que nous avons employée permet de produire des matériaux hybrides mésostructurés hautement ordonnés de structure 2D hexagonale, avec des surfaces spécifiques de l'ordre de $1000 \text{ m}^2/\text{g}$, des tailles de pores d'environ 2,3 nm et des volumes poreux voisins de $0,5 \text{ cm}^3/\text{g}$. Ils incorporent *via* une synthèse simple et rapide des fonctions organométalliques (jusqu'à 2,5% exprimé en masse de métal) sans que la structure mésoporeuse ne soit significativement affectée et offrent une interface très hydrophobe avec le milieu extérieur.

4.2.2 Déterminations quantitatives globales

Les analyses élémentaires et thermogravimétriques sont des techniques qui vont nous permettre de quantifier les différents constituants des matériaux de type PMOS.

4.2.2.1 Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique mesure la perte de masse des matériaux soumis à un gradient de température et un flux d'air.

La figure 4. 5 montre les pertes de masse relatives des matériaux Pt@PMOS-16 et Pt@PMOS -19 avec leurs dérivées. Chacune des courbes est comparée à celle du matériau SBA-3mod.

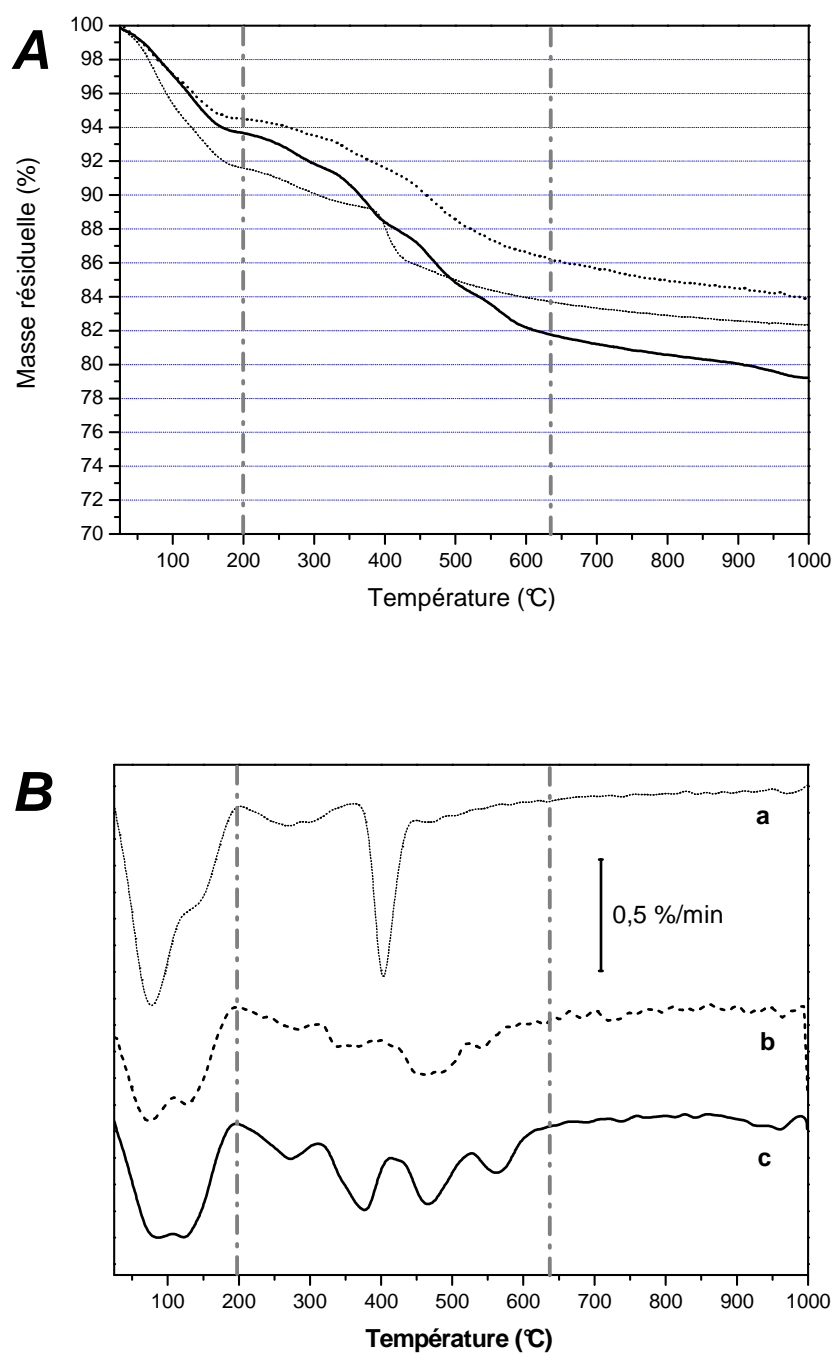


Figure 4. 5 : analyse thermogravimétrique des matériaux Pt@PMOS à teneurs massiques variables en platine. **A** : pertes de masse ; **B** : dérivées des pertes de masse. **a** : SBA-3mod (0% Pt) ; **b** : Pt@PMOS-16 (1,2% Pt) ; **c** : Pt@PMOS-19 (2,5% Pt). Conditions d'analyse : rampe de 10°C / min sous un flux d'air sec (30 ml / min).

Les pertes de masse de tous les matériaux peuvent être découpées en trois zones de température : une zone à basse température jusqu'à 200°C, une zone intermédiaire jusqu'à 630°C puis une dernière zone jusqu'à 1000°C. Ce découpage est mis en évidence par la courbe dérivée car elle permet de mieux appréhender les variations.

Nous avons rassemblé dans le tableau 4. 3 les quantités de matière perdues par les trois échantillons dans ces zones. Chacune d'entre-elles est attribuée à des phénomènes différents, qui figurent également dans le tableau.

Tableau 4. 3 : données d'analyse thermogravimétrique pour les matériaux Pt@PMOS à teneurs massiques variables en platine. Comparaison avec le matériau SBA-3mod sans platine.

Zones de perte de masse	Pertes de masse (%)			Phénomènes proposés
	SBA-3mod 0% Pt	Pt@PMOS-16 1,2% Pt	Pt@PMOS-19 2,5% Pt	
25 – 200°C	8,4	5,5	6,3	Désorption d'eau adsorbée et éventuellement de traces de solvant d'extraction (EtOH).
200 – 630°C	7,7	8,5	12,2	décomposition et de volatilisation des composés organiques.
630 – 1000°C	1,6	2,1	2,3	condensation des silanols restants provoquant l'élimination de molécules d'eau.

A des températures inférieures à 200°C les matériaux contenant du platine perdent environ 6% de masse, contre 8% pour le matériau blanc. Comme nous l'avons indiqué nous supposons que ceci résulte majoritairement de la désorption d'eau physisorbée, sans que les groupements organiques et organométalliques ne soient affectés. Dans une zone allant de 200 à 630°C, nous constatons une perte de masse dont l'importance est corrélée à la teneur en platine : plus il y a de complexe dans les matériaux, plus la perte dans cette zone est importante. Enfin, dans la zone de haute température, les pertes sont faibles et correspondent à la déshydroxylation des silanols restants.

L'observation des courbes dérivées des matériaux Pt@PMOS-16 et -19 montre qu'entre 200 et 630°C la perte de masse se déroule de la même manière, sous la forme de quatre maxima successifs correspondant à des pics de quantité de matière volatilisées. Ceci est particulièrement visible pour le matériau Pt@PMOS-19. Le comportement du matériau SBA-3mod est différent : il ne comporte qu'une zone de perte franche entre 370 et 450°C.

Ces phénomènes se produisant entre 200 et 630°C peuvent être attribués à la combustion des composants organiques des matériaux. En effet, d'une part, même si le matériau SBA-3mod ne contient pas de fonctions organométalliques, il a subi la même silylation intermédiaire que les deux autres matériaux. Ce sont donc les groupes SiMe_3 qui se décomposent. D'autre part, l'examen de la décomposition thermique du complexe moléculaire libre (figure A.3 en annexe A) met en évidence que celle-ci s'étend de 200 à 500°C. Nous en concluons que pour Pt@PMOS-16 et -19, les pertes de masse observées dans cette zone correspondent à la décomposition simultanée des groupes SiMe_3 et des complexes de platine.

L'hypothèse de combustion de la matière organique dans cette zone est étayée également par le fait que les quantités de matière volatilisées semblent proportionnelles aux quantités de matière organique introduites (tableau 4. 3). Le matériau Pt@PMOS-19 contient à priori plus de matière organique –complexes de platine et groupes SiMe_3 – que Pt@PMOS-16, qui lui-même contient plus de matière organique que SBA-3mod – groupes SiMe_3 seulement.

La figure 4. 6 compare les thermogrammes des matériaux Pt@PMOS-19, -20 et -21, dont la méthode de synthèse se distingue uniquement par la durée de la silylation intermédiaire. Elle est composée de deux parties : la première montre les thermogrammes proprement dits, tandis que la deuxième compare les courbes dérivées.

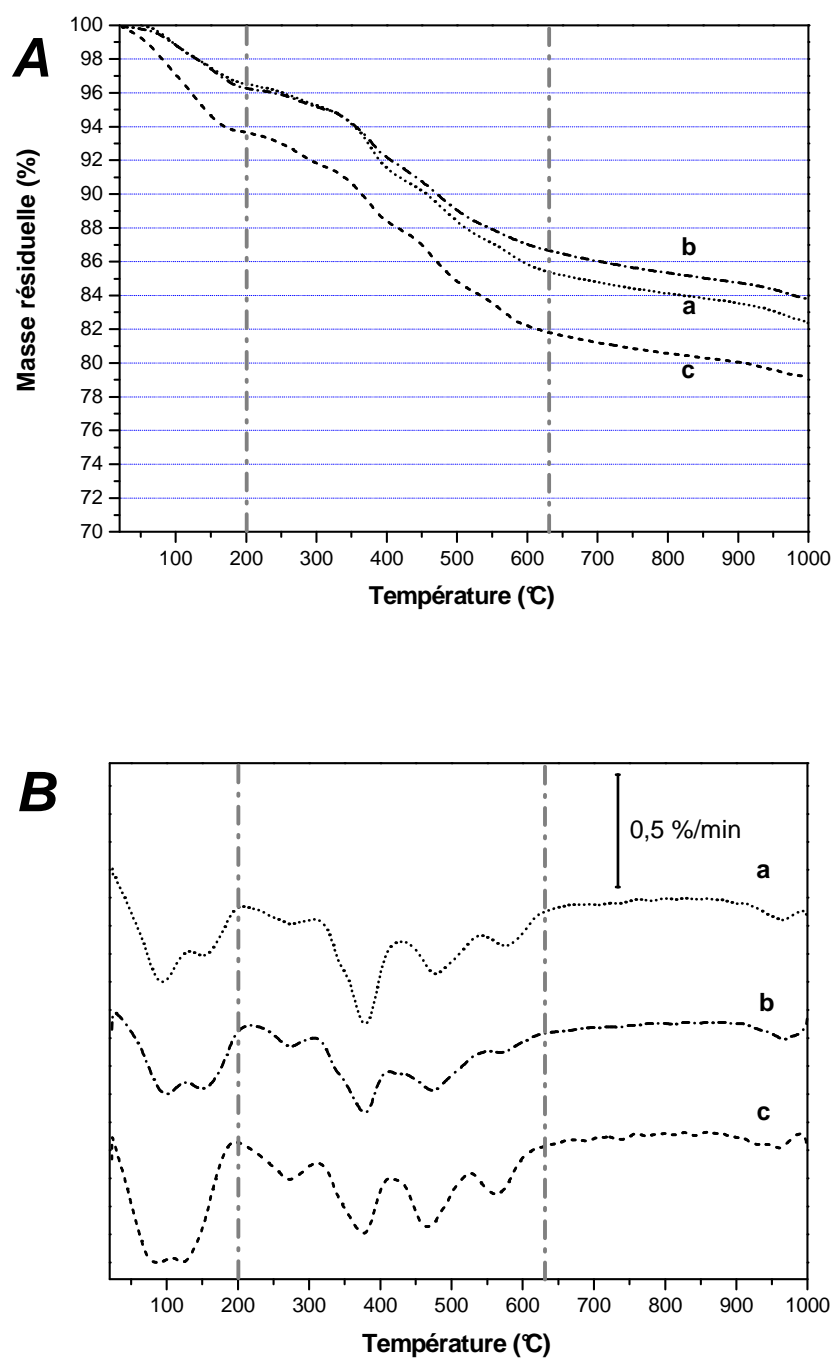


Figure 4. 6 : analyse thermogravimétrique de matériaux PMOS à teneur en platine comparable ($\approx 2\%$ en masse) et durée de stabilisation variable. **A** : pertes de masse ; **B** : dérivées des pertes de masse. **a** : Pt@PMOS-20 (90 min) ; **b** : Pt@PMOS-21 (120 min) ; **c** : Pt@PMOS-19 (150 min). Conditions d'analyse : rampe de $10^\circ\text{C} / \text{min}$ sous un flux d'air sec ($30 \text{ ml} / \text{min}$)

Les thermogrammes des trois échantillons peuvent à nouveau être divisés, avec l'appui des courbes dérivées, en trois zones de température, aux limites identiques aux matériaux précédents. Les courbes se superposent pour les matériaux Pt@PMOS-20 et -21 sur toute la gamme de température, tandis que Pt@PMOS-19 se distingue par une perte plus importante dans la zone de basse température. Celle-ci s'élève à 6,3%, en comparaison de 3,5 à 3,8% pour les deux autres matériaux. Cependant, un examen attentif nous permet de voir qu'entre 200 et 1000°C, les courbes évoluent de la même manière : si nous calculons les nouveaux résidus à 1000°C à partir des solides à 200°C, nous obtenons 84,5 ; 85,4 et 87,1% respectivement pour Pt@PMOS-19, -20 et -21. Ainsi, nous en concluons, en dehors de la quantité de matière désorbée à basse température, que ces trois matériaux sont constitués de quantités semblables de matière organique.

Les courbes dérivées des pertes de masse montrent des profils de variation de masse semblables entre les 3 échantillons : nous distinguons en effet 4 maxima dans la zone entre 200 et 630°C, comme dans la figure 4. 5. Nous observons donc les mêmes comportements de dégradation thermique des groupes organiques dans les matériaux synthétisés de la même manière avec les mêmes éléments. L'effet de la silylation intermédiaire n'est donc pas mis en évidence par l'analyse thermogravimétrique.

En conclusion, l'analyse thermogravimétrique des matériaux permet d'apprécier qualitativement et semi-quantitativement la nature des groupes organiques présents dans les matériaux. Elle ne permet cependant pas de les quantifier séparément puisque leurs décompositions thermiques se superposent. Il est donc nécessaire de s'appuyer sur le dosage des éléments pour y parvenir.

4.2.2.2 Analyses élémentaires

Le dosage des éléments dans les matériaux permet de connaître les pourcentages massiques des éléments platine, phosphore, chlore et carbone. Les résultats bruts fournis par les services d'analyses externes sont rassemblés dans le tableau A.2 en annexe A.

Nous avons compilé dans les tableaux suivants les données quantitatives relatives aux constituants des matériaux PMOS. Nous distinguons des « types » de silicium (tableau 4.4)

et de carbone (tableau 4. 5), selon leur origine dans la synthèse : le silicium mesuré provient en effet soit du TEOS (Si inorganique), soit des ligands du complexe hybride soit de l'agent silylant. Les carbones proviennent, quant à eux, soit du ligand, soit de l'agent silylant. Les valeurs sont données en nombre de moles par gramme de matériau. Les calculs se basent sur des hypothèses détaillées en section 3.2.5 du chapitre 3. Nous les rappelons ici :

- Les solides portés à 1000°C ne sont constitués que de silice pure. Nous relierons ainsi le résidu massique à 1000°C donné par l'analyse thermogravimétrique à la quantité totale de silicium.
- Le carbone mesuré dans le matériau SBA-3mod est issu seulement des fonctions SiMe_3 . Nous en déduisons les quantités de ce type de carbone et de silicium. Ces valeurs sont supposées égales dans les autres matériaux de type PMOS, ce matériau servant donc de référence.
- Nous comptons que les fonctions $\text{Si}(\text{OEt})_3$ portées par les ligands du complexe hybride ne se sont condensées que deux fois avec le réseau silicique inorganique. Il reste donc en moyenne un groupe OEt porteur de carbones.

Tableau 4. 4 : analyses quantitatives sur le silicium pour les matériaux de type PMOS.

Echantillon	Si total ^a	Si issu de SiMe ₃ ^b	Si issue du ligand ^c	Si inorganique ^d	Pt/ Si _{inorg} mesuré (attendu) ^e
	mmol/g	mmol/g	mmol/g	mmol/g	% _{mol}
SBA-3mod	13,7	2,8	0	10,9	0 (0)
Pt@PMOS-16	14,0	2,8	0,1	11,1	0,55 (0,50)
Pt@PMOS-19	13,2	2,8	0,2	10,2	1,26 (1,00)

a : valeur issue de la perte massique à 1000°C déterminée par analyse thermogravimétrique ;

b : Valeur issue de la teneur en carbone de SBA-3mod, où le rapport molaire C / Si des fonctions SiMe₃ est de 3 ;

c : estimé d'après la teneur en phosphore. En effet, dans le ligand greffé Ph₂P-C₂H₄-Si(OEt)(OSi≡)₂, le rapport molaire Si / P vaut 1 ;

d : valeur issue du silicium total diminué des apports par la silylation intermédiaire et par les ligands. Cela aboutit à la quantité de silicium provenant du précurseur inorganique de départ (le TEOS) ;

e : la valeur attendue provient des quantités introduites initialement dans le gel de synthèse en considérant un rendement de 100% en silicium.

Tableau 4. 5 : analyses quantitatives sur le carbone pour les matériaux de type PMOS.

Echantillon	C issu de SiMe ₃ ^a	C issu du ligand ^b	C modélisé (mesuré) ^c
	mmol/g	mmol/g	mmol/g
SBA-3mod	8,2	0	8,2 (8,2)
Pt@PMOS-16	8,2	1,7	9,9 (9,8)
Pt@PMOS-19	8,2	3,9	12,1 (11,1)

a : valeur déduite de la teneur en carbone de SBA-3mod ;

b : estimé d'après la teneur en phosphore. En effet, dans le ligand greffé Ph₂P-C₂H₄-Si(OEt)(OSi≡)₂, le rapport molaire C / P vaut 16 ;

c : le carbone modélisé est la somme du carbone du groupe SiMe₃ et du ligand ; le carbone mesuré est issu du dosage par analyse élémentaire.

Le tableau 4.4 montre la répartition des différents types de siliciums présents dans les matériaux SBA-3mod, Pt@PMOS-16 et Pt@PMOS-19, calculée d'après les hypothèses prises et l'analyse élémentaire.

Nous constatons que la proportion des siliciums issus du ligand est très faible, environ 1% du total pour Pt@PMOS-16 et environ 2% pour Pt@PMOS-19. Ceci est en accord avec les quantités employées pour synthétiser les matériaux, soit respectivement 1:99 et 2:98 exprimées en moles de silicium apportées par le complexe de platine et le TEOS (section 3.3.2.2 du chapitre 3). La grande majorité du complexe mis en jeu dans les synthèses semble donc avoir été incorporé dans les matériaux. Notons également que cette répartition des siliciums permet d'accéder à la valeur de recouvrement de surface par les SiMe₃. En calculant que le rapport $\text{Si}_{\text{SiMe}_3} / \text{Si}_{\text{inorg}}$ vaut environ 0,25, nous avons une valeur comparable à celle correspondant à un recouvrement total de la surface (0,24) pour une silice de type MCM-41 dotée, comme nous ici, d'une surface spécifique de 1000 m²/g [2, 3].

Dans la dernière colonne figure le rapport molaire platine sur silicium inorganique, issu du précurseur TEOS du départ. En considérant que le complexe de platine est entièrement incorporé aux matériaux finaux, nous pouvons calculer que les rendements de synthèse en silicium sont environ de 90 et 80% pour Pt@PMOS-16 et -19 respectivement, en accord avec les observations faites dans notre groupe.

Le tableau 4.5 montre la répartition des différents types de carbones présents dans les matériaux SBA-3mod, Pt@PMOS-16 et Pt@PMOS-19, calculée d'après les hypothèses et l'analyse élémentaire. Dans la dernière colonne est comparée la somme des quantités de carbone calculées à la quantité effectivement mesurée par analyse élémentaire. Nous constatons que pour le matériau Pt@PMOS-16, le total calculé correspond à la quantité mesurée. Pour le matériau Pt@PMOS-19, la valeur calculée surestime légèrement (9%) la quantité mesurée.

En résumé, les caractérisations des matériaux obtenus par analyse thermogravimétrique et par dosage des éléments permettent de montrer que les solides obtenus sont quantitativement conformes à ce que nous attendions lors de la synthèse. Nous retrouvons en effet dans les matériaux finaux les quantités de réactifs introduits, attestant de rendements élevés de synthèse. De plus, nous ne constatons pas de différence entre les trois matériaux (Pt@PMOS-20, -21 et -19) obtenus dans des conditions identiques à l'exception du temps de silylation. Ceci montre que la méthode de synthèse utilisée est reproductible du point de vue des quantités introduites.

4.2.3 Caractérisation du site métallique

Nous nous intéressons dans cette section à la caractérisation du site de coordination du métal et à la manière dont la partie organométallique est liée à la partie inorganique. En effet, nous avons soumis le complexe de platine à des conditions assez sévères, en particulier à un milieu aqueux concentré en acide (de l'ordre de 3 M) lors de la synthèse sol-gel, ensuite, dans la deuxième étape, à un milieu organique dans lequel le réactif triméthylchlorosilane réagit avec des silanols de surface en dégageant de l'acide chlorhydrique. Rien ne garantit donc à priori que l'intégrité du site organométallique soit maintenue à l'issue de cette série d'étapes.

La spectroscopie RMN du silicium est employée pour examiner la nature du lien entre le réseau de silice et les ligands du complexe immobilisé. L'analyse élémentaire nous renseigne sur la stœchiométrie (rapports molaires entre platine, phosphore et chlore) du site de coordination de platine tandis que la spectroscopie RMN du phosphore permet de mieux appréhender la nature du site. Ceci est complété par la spectroscopie EXAFS dans la section 4.6 de ce chapitre.

4.2.3.1 Résonance magnétique nucléaire du silicium

Cette technique permet de distinguer les noyaux de silicium selon leur voisinage immédiat. Elle met ainsi en évidence les différents types de siliciums que nous avons différenciés et quantifiés dans le tableau 4.4. Les atomes de silicium provenant du réseau inorganique de silice se distinguent donc de ceux liés aux ligands phosphine du complexe hybride immobilisé ainsi que de ceux introduits par la réaction de silylation.

La figure 4. 7 montre le spectre de résonance magnétique nucléaire à l'état solide du silicium du matériau Pt@PMOS-19. La technique de la polarisation croisée a été utilisée.

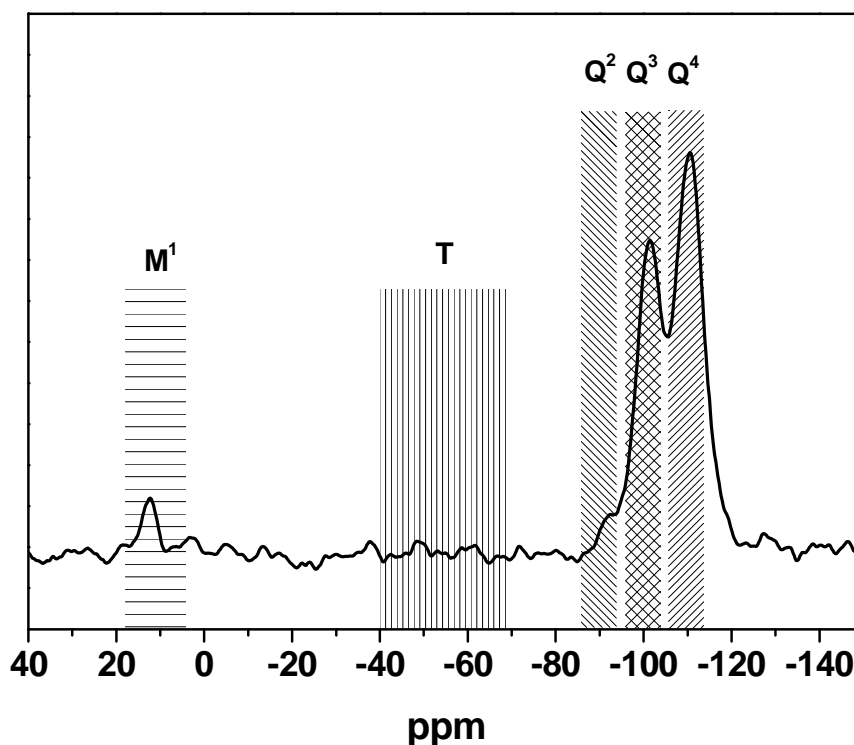


Figure 4. 7 : spectre RMN CP-MAS du silicium-29 du matériau Pt@PMOS-19.

Notations utilisées pour désigner les atomes de silicium : Q^n : $\text{Si}(\text{OSi})_n(\text{OH})_{4-n}$; T^m : $\text{Si}(\text{R})(\text{OSi})_m(\text{OH})_{3-m}$ et M^x : $\text{Si}(\text{R})_3(\text{OSi})_x(\text{OH})_{1-x}$

Le spectre montre plusieurs résonances : un ensemble composé de deux pics intenses situés à -110 et -100 ppm et d'un épaulement à -90 ppm, ainsi qu'un pic plus petit situé à +15 ppm environ.

Les résonances attendues sont attribuées aux types de silicium présents dans le matériau hybride. Les atomes faisant partie du réseau silicique purement inorganique sont appelés Q. Ce sont des atomes engagés quatre fois dans des ponts siloxanes ($\text{Si}(\text{O}-\text{Si})_4$: Q^4) ou qui portent une ou deux terminaisons hydroxyle ($\text{Si}(\text{OH})(\text{O}-\text{Si})_3$: Q^3 et $\text{Si}(\text{OH})_2(\text{O}-\text{Si})_2$: Q^2). Les déplacements chimiques pour ces espèces sont attendus autour de -110, -100 et -90 ppm respectivement pour les types Q^4 , Q^3 et Q^2 . Les signaux correspondant aux siliciums liés aux ligands du complexe, engagés avec un carbone, sont appelés T. Nous distinguons ceux engagés par ailleurs dans trois ponts siloxanes ($\text{RSi}(\text{O}-\text{Si})_3$: T^3) ou deux siloxanes et

une terminaison OR', R' étant un hydrogène ou un groupe alkyle ($\text{RSi}(\text{OR}')(\text{O}-\text{Si})_2$: T^2) ou encore un siloxane et deux terminaisons OR' ($\text{RSi}(\text{OR}')_2(\text{O}-\text{Si})$: T^1). Ces trois signaux sont attendus vers -65, -55 et -45 ppm respectivement pour T^3 , T^2 et T^1 . Enfin, les siliciums provenant de la silylation intermédiaire, liés à trois carbones, sont appelés M^1 et ont pour structure $\text{Me}_3\text{Si}(\text{O}-\text{Si})$. Le déplacement chimique associé se situe entre +10 et +20 ppm. Les zones correspondantes aux déplacements attendus pour chaque type de silicium sont mises en évidence sur la figure.

A la lumière de cette attribution de pics, nous reconnaissons sur la figure 4. 7 les atomes de silicium constituant le réseau de silice inorganique (Q^n) ainsi que les atomes provenant de la silylation par SiMe_3 (M^1). La technique de polarisation croisée étant utilisée pour améliorer le rapport signal sur bruit, l'aire des pics ne reflète pas les quantités relatives des espèces correspondantes. Nous ne pouvons donc pas comparer, par exemple, les quantités de silicium de type Q qui proviennent, dans la synthèse du matériau, du TEOS avec celle du silicium de type M de manière à corroborer les résultats de dosage quantitatifs de la section 4.2.2 de ce chapitre.

Le rapport signal sur bruit ne nous permet pas de mettre en évidence les siliciums T provenant du ligand. Rappelons toutefois que ce type de silicium est, d'après le tableau 4.4, rare puisqu'il représente moins de 2% du silicium total. Il apparaît que la technique employée ne soit pas assez sensible pour détecter des espèces aussi diluées.

4.2.3.2 Analyses élémentaires autour du site métallique

Le tableau 4.6 présente les données d'analyses élémentaires spécifiques au centre métallique pour les matériaux Pt@PMOS-16 et-19. Les données brutes figurent dans le tableau A.2 dédié en annexe A ; nous montrons ici les rapports molaires phosphore sur platine et chlore sur platine, et ceux-ci sont comparés aux valeurs attendues qui sont celles du complexe hybride utilisé pour la synthèse.

Tableau 4. 6 : analyses élémentaires dédiées au site métallique des matériaux de type PMOS

Echantillon	P/Pt mesuré (attendu)	Cl/Pt mesuré (attendu)
(Pt % massique)	molaire	molaire
Pt@PMOS-16 (1,2%)	1,7 (2,0)	2,6 (2,0)
Pt@PMOS-19 (2,5%)	1,9 (2,0)	3,3 (2,0)

Examinons tout d’abord le rapport molaire phosphore sur platine, car ces deux éléments sont introduits dans les matériaux par le complexe et seulement lui. La structure moléculaire de celui-ci impose une stoechiométrie de deux phosphores pour un platine, valeur qui a été dosée dans le complexe précurseur pur (paragraphe 3.3.1.1 du chapitre 3). Nous constatons que pour les deux solides, le rapport molaire phosphore sur platine est proche de la valeur attendue, indiquant une rétention de la stoechiométrie du complexe moléculaire. Ceci constitue un premier indicateur de la conservation de l’intégrité du complexe.

Nous examinons ensuite le rapport molaire chlore sur platine. Le complexe hybride amène lui aussi deux chlores par platine, cependant le matériau final a été plusieurs fois en contact avec des espèces contenant du chlore au cours de sa synthèse (acide chlorhydrique et triméthylchlorosilane comme nous l’avons mentionné en introduction). Mais l’extraction finale avec de l’éthanol devrait permettre de retirer ces chlores en excès pour ne laisser que ceux liés au complexe immobilisé.

Le rapport molaire chlore sur platine mesuré est plus élevé de 30% à 65% par rapport à la valeur attendue pour le solide Pt@PMOS-16. Il est donc possible que l’excès de chlore n’ait pas été entièrement extrait par le lavage final. Le dosage du chlore dans le matériau de référence SBA-3mod (0,3% en masse, tableau A.2 en annexe A) indique que tout le chlore dosé n’est pas uniquement issu du complexe de platine. Cependant si nous soustrayons aux solides contenant le complexe la quantité de chlore de SBA-3mod, nous calculons de nouveaux rapports molaires qui sont de 1,2 et 2,6 pour Pt@PMOS-16 et -19 respectivement. Cette correction ne nous permet pas de mieux estimer la quantité de chlore dans ces matériaux, et ne peut donc pas s’appliquer directement.

Il est nécessaire de compléter l'examen du site métallique incorporé par d'autres techniques non destructives.

4.2.3.3 Résonance magnétique nucléaire du phosphore

Les phosphores contenus dans les solides proviennent du complexe de platine, que nous avons caractérisé précédemment par RMN liquide (paragraphe 3.3.1.1 du chapitre 3). Le spectre montre un pseudo-triplet constitué d'un pic intense à 11,3 ppm et de deux satellites correspondants à une constante de couplage $^{195}\text{Pt}-^{31}\text{P}$ d'une largeur de 3650 Hz. Nous avons conclu à la présence du complexe *cis*-bis[2-(diphénylphosphinoéthyl)-triéthoxysilane]dichloroplatine(II). Nous allons donc comparer les spectres de RMN solide obtenus sur nos matériaux à celui du complexe libre.

La figure 4. 8 montre le spectre de RMN ^{31}P à l'état solide pour le matériau Pt@PMOS-19. Il est superposé à celui du complexe moléculaire, après que nous ayons appliqué à ce dernier la correction nécessaire pour tenir compte du changement de fréquence de résonance du noyau ^{31}P du spectromètre liquide au spectromètre solide.

Le spectre RMN solide du matériau Pt@PMOS-19 se présente sous la forme d'un pic large centré à 11 ppm accompagné de deux épaulements centrés vers 25 ppm et -3 ppm. Cet ensemble peut être reconnu comme un pseudo-triplet centré à 11 ppm avec deux satellites correspondant à un couplage de 3400 Hz.

Le spectre n'apparaît pas révéler de résonances vers -10 ppm ni vers +35 ppm, bien que celles-ci se trouveraient sous les satellites. Ces déplacements correspondraient respectivement à celui du ligand $\text{Ph}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{Si}\equiv$ non coordonné et à celui de l'espèce $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}\equiv$, c'est-à-dire décoordonné du platine et oxydé.

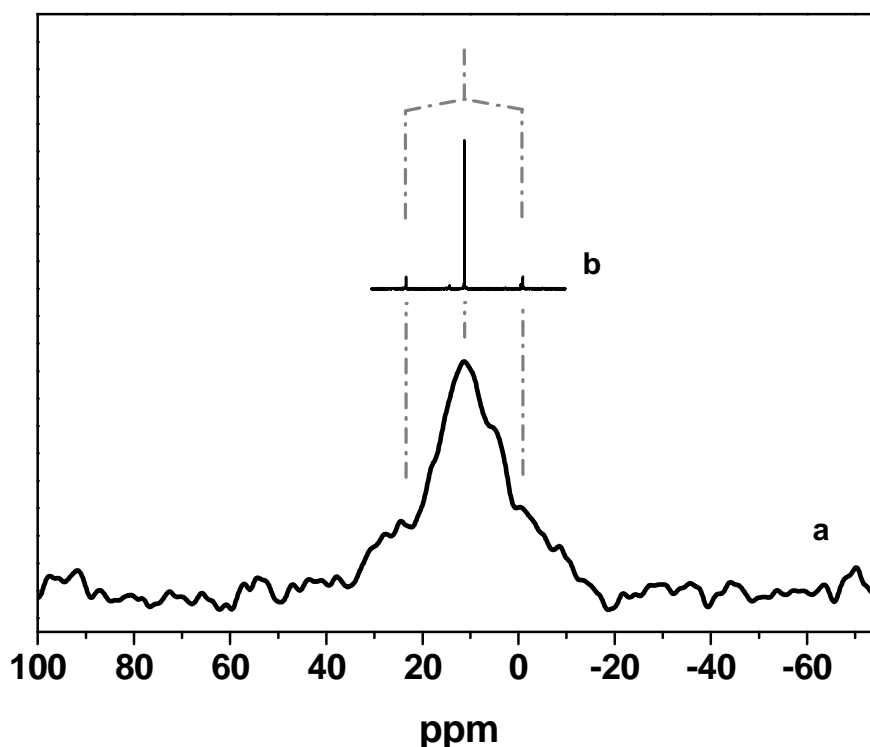


Figure 4. 8 : spectre RMN ^{31}P CP-MAS du matériau Pt@PMOS-19. **a** : RMN solide CP-MAS ; **b** : RMN en solution (CD_2Cl_2) du précurseur moléculaire.

Ceci montre que, dans les limites de détection de la technique, les noyaux de phosphore semblent coordonnés au platine de la même manière que dans le complexe moléculaire utilisé pour synthétiser le matériau. Les signaux sont cependant très larges et se recouvrent l'un l'autre, rendant le spectre imprécis. La caractérisation par EXAFS au seuil du platine devrait permettre de caractériser plus précisément le site métallique.

4.3 Matériaux de type SBA-15

Ce matériau hybride est obtenu selon une méthode conventionnelle de fonctionnalisation de silice mésostructurée, abondamment décrite dans la littérature depuis le milieu des années 1990 et dont nous avons parlé au paragraphe 2.3.2.2.1.1 du chapitre 2. Il permet donc de comparer les propriétés des nouveaux matériaux hybrides de type PMOS avec celles de matériaux connus.

L'obtention de ce matériau commence par la préparation d'une structure de silice pure de type SBA-15. Le principe sur lequel repose la synthèse est le même que pour toutes les silices mésoporeuses : la co-condensation catalysée par une base ou un acide de précurseurs de silice autour de micelles – gabarits. Ici le précurseur est le TEOS, le même que pour les matériaux de type PMOS, le milieu est acide et le gabarit est constitué de copolymères triblocs PEG-PPG-PEG (P123). La synthèse est effectuée à température élevée (100°C) et sur une durée de 48 heures, puis le retrait du tensioactif est effectué par calcination. Cette méthode permet d'obtenir le support silicique mésoporeux. La fonctionnalisation de ce dernier a lieu ensuite via la réaction des groupes triéthoxysilanes portés par les ligands phosphine du complexe de platine avec les silanols de surface. Enfin, la dernière étape consiste à passiver avec des groupes SiMe_3 les silanols qui n'auraient pas réagi avec le complexe, dans le but de produire des surfaces hydrophobes telles que nous pouvons les trouver avec les matériaux de type PMOS, eux aussi passivés avec le même réactif.

Nous avons caractérisé en profondeur et utilisé pour les réactions stoechiométrique et catalytique un matériau de ce type. Celui-ci est dénommé Pt@SBA15 et il comporte une teneur massique en platine de 2,2%. Il se compare ainsi, en termes de quantité de complexe hybride immobilisé, aux matériaux PMOS contenant environ 2% de platine.

Les caractérisations de ce matériau sont regroupées de la même manière que pour les matériaux PMOS. D'abord seront caractérisés la structure et la texture, puis les constituants seront quantifiés et enfin la structure du complexe greffé sera examinée.

4.3.1 Caractérisations structurales et texturales des matériaux

La diffraction des rayons-X et la porosimétrie par adsorption – désorption d’azote à 77 K nous permettent d’établir la mésostructuration et les propriétés de porosité des matériaux. Nous suivons ainsi l’évolution de ces caractéristiques pour les trois étapes successives de synthèse du matériau Pt@SBA15.

4.3.1.1 Diffraction des rayons X

Nous utilisons la diffraction des rayons-X aux très bas angles (0,5 à 3 degrés en 2θ) pour mettre en évidence l’arrangement des canaux créés par les micelles de tensioactifs.

La figure A.4 montrant l’évolution des diffractogrammes au cours de la synthèse est visible en annexe A. Ils se présentent sous la forme d’un pic intense situé vers $0,8^\circ$ et de deux pics plus petits situés vers $1,4$ et $1,6^\circ$. De même que pour les matériaux de type PMOS, cette figure de diffraction peut être indexée dans un système cristallographique et nous pouvons attribuer les trois pics observés à la diffraction sur les plans réticulaires d’indices 100, 110 et 200 correspondant à un arrangement 2D hexagonal $p6mm$ des canaux.

Nous avons rassemblé dans le tableau 4. 7 les données structurales déduites des diffractogrammes pour les trois étapes aboutissant au matériau Pt@SBA15.

Tableau 4. 7 : données de diffraction des rayons X du matériau Pt@SBA15 (2,2% Pt). Suivi de synthèse.

Echantillon		distance d_{100}^a	distance a_0^b
Nomenclature	Description	nm	nm
-	silice calcinée	10,7	12,4
-	silice calcinée + complexe greffé	10,6	12,3
Pt@SBA15	silice + complexe + silylation	10,4	12,0

a : distance issue du pic de diffraction principal ;

b : distance entre 2 centres de pores ($a_0 = 2/\sqrt{3} \times d_{100}$)

La structure poreuse 2D hexagonale obtenue à chaque étape est donc identique aux matériaux PMOS, et correspond à la structure attendue [4]. Nous calculons la distance a_0 qui sépare les centres de chaque canal à partir de la distance d_{100} , et c'est sur cette grandeur que nous nous basons pour apprécier l'évolution au cours de la synthèse.

La grandeur a_0 est peu affectée par l'introduction du complexe de platine (moins de 1%) et un peu plus par la réaction de silylation finale, avec une diminution de 3%. Ceci atteste d'une grande stabilité du support de silice mésoporeuse.

Bien que leurs structures cristallographiques soient identiques ($p6mm$), les distances entre centres de pores des matériaux PMOS sont plus petites comparées à celles du matériau Pt@SBA15. Ceci est cohérent avec l'utilisation de gabarits de différente nature. La détermination des tailles de pores et d'épaisseurs de murs par porosimétrie d'adsorption d'azote va nous permettre de mieux encore appréhender les différences entre les deux familles de matériaux.

4.3.1.2 Porosimétrie par adsorption d'azote

Nous avons suivi la synthèse du matériau Pt@SBA15 en caractérisant les trois étapes de synthèse par adsorption – désorption d'azote à 77 K. La figure rassemblant les isothermes obtenues est placée en annexe A (figure A.5). Celles-ci sont de type IV dans la classification de Brunauer. Comparées aux isothermes des matériaux PMOS, la marche entre les deux plateaux se situe à une pression partielle plus élevée (vers $P/P_0 = 0,6$), les deux plateaux sont de ce fait bien séparés.

Nous observons une différence importante après l'étape de greffage du complexe hybride sur le support mésoporeux : le volume maximal adsorbé décroît fortement et l'ensemble de l'isotherme se décale vers des volumes plus faibles. Ce n'est pas le cas pour l'étape de silylation finale, les isothermes avant et après la réaction se superposent au point que nous ne faisons figurer, pour des raisons de clarté, que l'isotherme du matériau final. Notons enfin que les volumes maxima adsorbés pour chacune des étapes de synthèse sont plus élevés que pour les solides PMOS, indiquant un volume poreux plus élevé dans les structures de type SBA-15.

Comme pour les matériaux PMOS, nous avons modélisé la distribution de diamètres de pores d'après la méthode BdB. La figure pour les trois étapes de synthèse est également visible en annexe A (figure A.6). Les courbes se présentent sous la forme de gaussiennes avec un maximum vers 105 Å pour la silice mésoporeuse brute et vers 95 Å pour les silices fonctionnalisées, et pour les trois courbes une largeur à mi-hauteur de 13 Å environ.

Nous avons récapitulé dans le tableau 4. 8 l'ensemble des données de traitement des isothermes pour les trois étapes de synthèse.

Tableau 4. 8 : caractéristiques texturales du matériau Pt@SBA15. Evolution des paramètres au cours de la synthèse.

Echantillon	[Pt]	S_{BET}	Diamètre des pores		Epaisseur des murs ^a	Volume poreux total ^b	C_{BET}
			BDB	BJH <i>ads</i>			
			nm	nm	nm	cm ³ /g STP	
silice calcinée	0	920	10,5	9,8	1,9	1,26	120
silice + complexe greffé	2,3	560	9,3	8,7	3,0	0,87	61
Pt@SBA15	2,2	540	9,3	8,7	2,7	0,82	68

a : déduit de la distance entre centres de pores donnée par la DRX : $e = a_{0(\text{DRX})} - \varnothing_{(\text{BDB})}$

b : mesuré à $P/P_0 = 0,98$

Nous constatons que la surface spécifique S_{BET} accuse une diminution de 40% lors du greffage du complexe sur la silice calcinée, passant de 920 à 560 m²/g. Une diminution de 30% est également observée pour le volume poreux lors de cette étape de synthèse. Ceci montre que la surface et une partie du volume poreux sont occupés par le complexe greffé. Nous avons aussi constaté un effet de la présence du complexe dans les matériaux PMOS, la surface spécifique et le volume poreux diminuant de 10% et 25% respectivement, comparés au matériau blanc. Nous notons que la silylation finale n'affecte pas significativement ces deux caractéristiques, comme le laissait prévoir l'observation directe des isothermes.

Une évolution du diamètre des pores et de l'épaisseur des murs est aussi observée pendant le greffage du complexe hybride. En effet, le diamètre diminue alors que la distance entre

centres de pores reste globalement constante, ce qui correspond donc à une augmentation de l'épaisseur des murs. Cette observation est cohérente avec le fait que le complexe se greffe sur la surface interne des murs poreux, provoquant une augmentation apparente de l'épaisseur de 1,1 nm. L'introduction des groupes SiMe_3 pendant la silylation finale ne semble pas provoquer une diminution de l'épaisseur globale de la couche puisque le diamètre poreux reste le même. La diminution observée (10%) est en fait le résultat d'une diminution de la distance entre centres de pores ($a_{0(DRX)}$).

Le paramètre C_{BET} nous permet comme au paragraphe 4.2.1.2 d'apprécier la polarité globale de la surface. Celle-ci est polaire pour la silice calcinée avec une valeur de 120. Elle diminue de moitié après introduction du complexe, tandis que la silylation finale n'affecte pas significativement la polarité. Comparé aux matériaux PMOS ($C_{\text{BET}} = 30$), le solide final Pt@SBA15 est plus hydrophile.

En résumé, concernant les caractérisations structurales et texturales du matériau hybride Pt@SBA15, nous pouvons dire que la méthode de synthèse que nous avons employé aboutit à un solide mésostructuré hautement ordonné de structure 2D hexagonale, avec une surface spécifique de l'ordre de $550 \text{ m}^2/\text{g}$, une taille de pores de 9,3 nm et des volumes poreux voisins de $0,8 \text{ cm}^3/\text{g}$. La surface spécifique est plus petite que pour les matériaux PMOS, mais le volume poreux et la taille des pores sont plus grands. L'interface offerte avec le milieu extérieur est plus hydrophile que pour les solides PMOS, malgré l'utilisation du même agent de silylation.

4.3.2 Déterminations quantitatives globales

De même que pour les solides PMOS, les données quantitatives d'analyses élémentaires et thermogravimétriques vont nous permettre de quantifier les constituants du solide Pt@SBA15.

4.3.2.1 Analyse thermogravimétrique

Nous avons soumis à l'analyse thermogravimétrique les solides issus des deux dernières étapes de la synthèse du matériau Pt@SBA15. Nous suivons ainsi l'effet de la silylation

finale du matériau. Nous n'avons pas soumis à cette analyse la silice mésoporeuse calcinée car en l'absence de composants organiques, seules une déshydratation et une déshydroxylation sont attendues. La figure donnant les pertes de masse relatives des deux échantillons et celle comparant leurs courbes dérivées sont en annexe A (figure A.7).

Avec l'appui des courbes dérivées nous définissons trois zones de température sur les thermogrammes : une zone à basse température allant jusqu'à 200°C, une zone intermédiaire jusqu'à 500°C puis une dernière zone jusqu'à 1000°C. Dans le tableau 4. 9 figurent les données quantitatives issues des thermogrammes rapportées aux zones ainsi établies. Les phénomènes ayant lieu dans les zones de température sont indiqués.

Tableau 4. 9 : données d'analyse thermogravimétrique pour Pt@SBA15. Suivi de synthèse.

Zones de perte de masse	Echantillons		Phénomènes proposés
	silice + complexe greffé	Pt@SBA15	
	2,3% Pt	2,2% Pt	
25 – 200°C	4,9	2,7	désorption d'eau adsorbée, essentiellement avant 140°C.
200 – 500°C	6,0	6,5	décomposition et de volatilisation des composés organiques.
500 – 1000°C	2,2	1,9	condensation des silanols restants provoquant l'élimination de molécules d'eau.

Les phénomènes qui sont supposés avoir lieu dans les trois zones de température sont les mêmes que pour les matériaux PMOS : dans la zone de basse température, il s'agit de la déshydratation des matériaux sans décomposition des matières organiques. La perte de masse associée est par ailleurs plus importante pour le solide avant la silylation finale. Cette observation va dans le sens de ce qui est attendu pour cette étape de synthèse : la réaction est supposée rendre la surface moins polaire et donc moins susceptible de s'hydrater.

Dans la zone de température intermédiaire (200 à 500°C), nous avons attribué la perte de masse à la combustion des groupements organiques. L'examen des courbes dérivées met

en évidence la grande similarité de la manière dont la matière organique se décompose entre les deux échantillons : la majorité de celle-ci se volatilise entre 300 et 450°C, ce qui est indiqué par la présence d'un pic de désorption sur les courbes dérivées. Pour le solide Pt@SBA15, soit après silylation, nous observons un épaulement supplémentaire vers 430°C, ce qui induit une différence dans la température de fin de combustion entre les deux échantillons. La combustion est terminée à 450°C pour le matériau avant silylation et à 500°C après la réaction.

La quantité de matière volatilisée dans cette zone est légèrement plus importante pour le solide après silylation (6,0 et 6,5%). Ceci va dans le sens du fait que cette réaction apporte des groupes organiques. Il est cependant nécessaire, pour calculer précisément la contribution massique de la silylation, de comparer les thermogrammes en s'affranchissant de l'effet de l'hydratation des matériaux. Dans le paragraphe 3.2.5 du chapitre 3 nous avons en effet émis l'hypothèse selon laquelle nos deux échantillons portés à 200°C sont totalement déshydratés et que la différence de masse constatée en fin de thermogramme provient ainsi exclusivement de la silylation. Nous calculons dès lors de nouveaux résidus à 1000°C par renormalisation à 200°C et dégageons ainsi la contribution massique des groupes SiMe₃. Les données numériques figurent dans le tableau 4. 10.

Tableau 4. 10 : données thermogravimétriques renormalisées entre 200 et 1000°C pour les matériaux de type SBA-15.

Echantillon	Résidu à 200°C	Nouveau résidu à 1000°C	Contribution des TMS
	% _{mass}	% _{mass}	% _{mass}
silice calcinée + complexe greffé	95,1	91,7	0
Pt@SBA15	97,4	91,1	0,6

La contribution massique des fonctions organiques greffées lors de la réaction de silylation s'élève donc à moins de 1%.

Notons enfin, concernant la zone de haute température, que nous avons affaire simplement à la déshydroxylation de la silice comme c'est le cas pour les matériaux PMOS et plus largement pour tout type de silice.

En conclusion, la comparaison des thermogrammes de suivi de synthèse du matériau Pt@SBA15 permet d'apprécier qualitativement, via l'examen des courbes dérivées, la nature des groupes organiques présents. De plus, même si les décompositions thermiques des complexes et des groupes SiMe_3 dans le matériau Pt@SBA15 se superposent, la différence de masse avant et après la réaction de silylation donne la masse supplémentaire introduite par la réaction. Afin de compléter l'analyse quantitative des constituants, il est nécessaire de s'appuyer sur le dosage des éléments.

4.3.2.2 Analyses élémentaires

Les résultats bruts fournis par les services d'analyses externes sont rassemblés dans le tableau A.2 en annexe A.

Nous utilisons le même classement par « types » d'atomes de silicium et de carbone dans les matériaux de type SBA-15 que pour les matériaux PMOS. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 4. 11 pour le silicium et le tableau 4. 12 pour le carbone.

Les calculs se basent également sur des hypothèses détaillées dans le paragraphe 3.2.5 du chapitre 3, que nous rappelons ici :

- Les solides portés à 1000°C ne sont constitués que de silice pure. Nous relierons ainsi le résidu massique à 1000°C donné par l'analyse thermogravimétrique à la quantité totale de silicium.
- Nous comptons que sur les trois liaisons Si-O des groupes $\text{Si}(\text{OEt})_3$ du complexe hybride, seuls deux se sont hydrolysées pour réagir avec les silanols de surface. Il reste donc en moyenne un groupe (OEt) par ligand, porteur de carbone.

A partir de cela, nous pouvons décrire le calcul des types de silicium pour le matériau Pt@SBA15. En considérant les échantillons avant et après silylation entre 200 et 1000°C , la quantité totale de silicium se déduit du résidu final (soit $91,1\%$ – voir tableau 4. 10) et vaut $15,2$ mmol pour 1 g de matériau. Nous pouvons alors calculer la quantité de silicium issue des groupes SiMe_3 via l'équation figurant au paragraphe 3.2.5. Nous aboutissons à $0,3$ mmol pour 1 g de matériau (soit 2% de la quantité totale de silicium). Les espèces provenant du ligand se déduisent de la quantité de phosphore corrigée à 200°C . Nous

pouvons alors calculer la quantité de silicium propre au support de silice mésoporeuse calcinée. Les valeurs sont rapportées dans le tableau 4. 11.

Tableau 4. 11 : analyses quantitatives sur le silicium pour les matériaux de type SBA15.

Echantillon	Si total ^a mmol/g	Si issue du ligand ^b mmol/g	Si issu de SiMe ₃ ^c mmol/g	Si inorganique ^d mmol/g	Pt/ Si _{inorg} mesuré % _{mol}
silice + complexe greffé	15,3	0,2	0	15,1	0,78 (1,00)
Pt@SBA15	15,2	0,2	0,3	14,7	0,80 (1,00)

a : valeur issue de la perte massique à 1000°C déterminée par analyse thermogravimétrique ;

b : estimé d'après la teneur en phosphore. En effet, dans le ligand greffé Ph₂P-C₂H₄-Si(OEt)(OSi≡)₂, le rapport molaire Si / P vaut 1 ;

c : valeur issue de la différence de masse calculée à 1000°C avant et après silylation ;

d : valeur issue du silicium total diminué des apports par les ligands et la silylation. Cela aboutit à la quantité de silicium amenée par le précurseur inorganique de départ (le TEOS) ;

Le calcul des quantités de types de carbone se déduit des quantités de silicium et de l'analyse élémentaire. Les valeurs sont rapportées dans le tableau 4. 12.

Tableau 4. 12 : analyses quantitatives sur le carbone pour les matériaux de type SBA15.

Echantillon	C issu de SiMe ₃ ^a mmol/g	C issu du ligand ^b mmol/g	C modélisé (mesuré) ^c mmol/g
silice + complexe greffé	0	3,8	3,8 (4,7)
Pt@SBA15	0,9	3,8	4,7 (7,2)

a : estimé d'après la teneur en silicium issu de SiMe₃ calculée pour le tableau précédent, où le rapport C / Si vaut 3 ;

b : estimé d'après la teneur en phosphore. En effet, dans le ligand greffé Ph₂P-C₂H₄-Si(OEt)(OSi≡)₂, le rapport molaire C / P vaut 16.

c : le carbone modélisé est la somme du carbone du groupe SiMe₃ et du ligand ; le carbone mesuré est issu du dosage par analyse élémentaire.

Le tableau 4. 11 montre la répartition des constituants à base de silicium et aboutit au calcul du rapport molaire platine sur la silice issue du support mésoporeux. Nous constatons que la valeur est inférieure à celle attendue d'après les quantités de complexe et de silice SBA-15 calcinée utilisées pour la synthèse (soit 1 mole de platine pour 100 moles de silice – voir paragraphe 3.3.2.1.2 du chapitre 3). La totalité du complexe mis en jeu ne s'est donc pas entièrement greffée à la surface.

Nous remarquons aussi que la contribution totale des complexes et des groupes SiMe_3 est très petite, de l'ordre de 3% en moles. La silice du matériau Pt@SBA15 est donc principalement constituée de celle du support.

Le tableau 4. 12 présente le bilan du carbone dans les deux échantillons. Les hypothèses formulées pour le calcul ne permettent de modéliser que 65 à 80% du carbone total mesuré par analyse élémentaire. Cependant l'incertitude est importante sur la quantité de carbone du groupement SiMe_3 . En effet, comme nous l'avons vu dans le tableau 4. 10, la contribution massique de ces groupes est de 0,6 g pour 100 g. Cette valeur est issue de la différence entre deux résidus connus eux-mêmes avec une incertitude de 0,1g pour 100 g. La contribution des SiMe_3 est donc connue avec une incertitude absolue de 0,2 g pour 100g, soit à 30% près. Cela amène donc une incertitude de 30% sur la quantité de carbone des groupes SiMe_3 du tableau 4. 12. Cette grande valeur ne permet donc pas de conclure directement sur la validité des hypothèses. Ceci sera discuté plus loin dans la section 4.7.

En résumé, les caractérisations par analyse thermogravimétrique et par dosage des éléments permettent de suivre les deux dernières étapes de synthèse du matériau Pt@SBA15. Nous pouvons diviser les thermogrammes en trois zones distinctes correspondant à des phénomènes de déshydratation, combustion et déshydroxylation comme pour les matériaux PMOS. Quantitativement, l'effet de la réaction de silylation finale est faible sur l'augmentation de la masse du matériau ou de la quantité de siliciums. Elle est cependant visible car le matériau est moins hydraté après la réaction et un épaulement apparaît sur la courbe dérivée du thermogramme.

4.3.3 Caractérisation du site métallique

Cette section est dédiée à la caractérisation du site de coordination du métal que nous avons introduit par greffage sur le support de silice mésoporeuse et la manière dont la partie organométallique est liée à la partie inorganique. Comme pour les matériaux PMOS, nous cherchons à vérifier si l'intégrité du site organométallique est maintenue au cours de la synthèse multi-étapes.

4.3.3.1 Résonance magnétique nucléaire du silicium

De même que pour les PMOS, nous attendons de pouvoir distinguer par cette technique les différents types de siliciums que nous venons de quantifier.

La figure montrant les spectres de RMN à l'état solide (polarisation croisée) du silicium pour les échantillons des deux dernières étapes de synthèse se trouve en annexe A (figure A.8). Les spectres des deux solides montrent un seul ensemble reconnaissable sous la forme d'un signal large centré autour de -100 ppm doté de deux épaulement à -90 ppm et -110 ppm. Nous utilisons les mêmes attributions qui ont été détaillées pour les matériaux PMOS, et avons reporté sur la figure les déplacements chimiques attendus.

Ces signaux correspondent aux siliciums constituant le réseau de silice inorganique (type Q). Les spectres ne mettent pas en évidence les siliciums liés aux ligands du complexe (T) ou aux groupes SiMe_3 (M). Comme nous l'avons quantifié précédemment, ces noyaux sont particulièrement peu abondants dans les échantillons, ce qui pourrait expliquer l'absence de signaux.

4.3.3.2 Analyses élémentaires autour du site métallique

Le tableau 4. 13 présente les données d'analyses élémentaires spécifiques au centre métallique pour nos deux échantillons. Les données brutes figurent dans le tableau A.2 dédié en annexe A ; nous montrons ici les rapports molaires phosphore sur platine et chlore sur platine, et ceux-ci sont comparés aux valeurs attendues qui sont celles du complexe de platine moléculaire utilisé pour la synthèse.

Tableau 4. 13 : teneurs élémentaires du matériau Pt@SBA15. Evolution au cours de la synthèse.

Echantillon (% Pt massique)	P/Pt mesuré (attendu) mol	Cl/Pt mesuré (attendu)
silice + complexe greffé (2,3% Pt)	2,0 (2,0)	2,2 (2,0)
Pt@SBA15 (2,2% Pt)	2,0 (2,0)	2,1 (2,0)

De même que pour les matériaux PMOS, nous examinons le rapport molaire P/Pt, deux éléments introduits uniquement par le complexe hybride, et constatons que la valeur dans les deux échantillons est très proche de la valeur attendue. La stoechiométrie du complexe moléculaire est donc retenue après le greffage ainsi qu'après la silylation finale.

Le rapport molaire Cl/Pt est également proche de la valeur attendue en considérant que seul le complexe amène du chlore dans le matériau. La réaction de silylation implique en effet que le solide soit mis en contact avec le TMS-Cl, un réactif chloré. Cependant ceci n'amène pas de chlore supplémentaire dans le matériau, le lavage final et le séchage sous vide permettent donc de retirer entièrement l'excès d'agent silylant.

Ces valeurs sont un premier indicateur de la conservation de l'intégrité du complexe. Il est nécessaire de poursuivre l'examen du site métallique incorporé par des techniques non destructives.

4.3.3.3 Résonance magnétique nucléaire du phosphore

La figure montrant les spectres de RMN à l'état solide du phosphore pour nos deux échantillons est montrée en annexe A (figure A.9). Ils sont comparés, comme dans la figure 4. 8 , avec celui du complexe hybride moléculaire (RMN ^{31}P liquide).

Les spectres des deux matériaux se présentent sous la forme d'un pic large centré à 11 ppm accompagné d'épaulements symétriques. A l'instar des spectres des matériaux PMOS, ces motifs sont reconnus comme des pseudo-triplets centrés à 11 ppm avec deux satellites correspondant à un couplage $^1J_{^{195}\text{Pt},^{31}\text{P}}$ de 3400 Hz, comparables au complexe hybride précurseur, le *cis*-bis[2-(diphénylphosphinoéthyl)triéthoxysilane]dichloroplatine(II).

Nous observons de plus, matérialisé par l'astérisque, un épaulement supplémentaire au pic principal qui se situe à 16 ppm environ. Ce signal pourrait être attribué à la présence de l'isomère *trans* du complexe greffé, qui a déjà été observé en phase liquide [5].

Malgré la largeur du signal, nous ne reconnaissons pas de signaux vers -10 ppm ni vers +35 ppm, qui correspondraient aux déplacements chimiques du ligand phosphine non coordonné ou oxydé.

Ainsi, de même que pour les matériaux PMOS, nous montrons ici que, dans les limites de détection de la technique, les atomes de phosphore sont coordonnés au platine. Les largeurs de signaux ne permettent cependant pas de conclure précisément.

4.4 Réactivité stœchiométrique des matériaux PMOS et SBA-15 : insertion de chlorure d'étain.

Dans cette section nous allons étudier la réactivité stœchiométrique des matériaux hybrides obtenus précédemment avec le chlorure d'étain(II). Dans la section 3.3.1.2 du chapitre 3, nous avons en effet démontré que le complexe moléculaire $\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ réagissait avec un équivalent de SnCl_2 pour conduire à un complexe moléculaire d'insertion, de formule $\text{Pt}(\text{Cl})(\text{SnCl}_3)(\text{PPh}_3)_2$.

La transposition aux matériaux contenant le complexe de platine analogue immobilisé devrait donc permettre d'aboutir à des complexes d'insertion supportés qui seront utilisables directement dans les expériences catalytiques. Dans la partie 4.6, nous ferons référence à l'utilisation des matériaux hybrides décrits dans cette section par la mention *ex situ*.

La réaction a été effectuée rigoureusement dans les mêmes conditions que celle utilisée avec les complexes solubles. Le matériau est dispersé dans le dichlorométhane puis une solution de deux équivalents de SnCl_2 dans l'acétone est introduite. L'ensemble est maintenu à température ambiante pendant 15 heures, avant de recueillir le matériau par filtration. L'excès de chlorure d'étain est éliminé par lavage du solide avec de l'acétone.

Les nouveaux matériaux sont référencés par : Pt-Sn@PMOS-n et Pt-Sn@SBA15 selon le solide de départ et ont été caractérisés par les méthodes décrites précédemment.

4.4.1 Caractérisations structurales et texturales des matériaux

4.4.1.1 Diffraction des rayons X

Comme dans la section 4.2.1.1., nous utilisons la diffraction des rayons-X aux petits angles (1 à 7 degrés en 2θ pour les matériaux Pt@PMOS-16 et -19 et 0,5 à 3° pour le matériau

Pt@SBA15) pour observer l'évolution possible de l'arrangement des canaux ou des distances interréticulaires.

La figure 4. 9 montre les diffractogrammes mesurés avant et après la réaction pour le matériau Pt@PMOS-19.

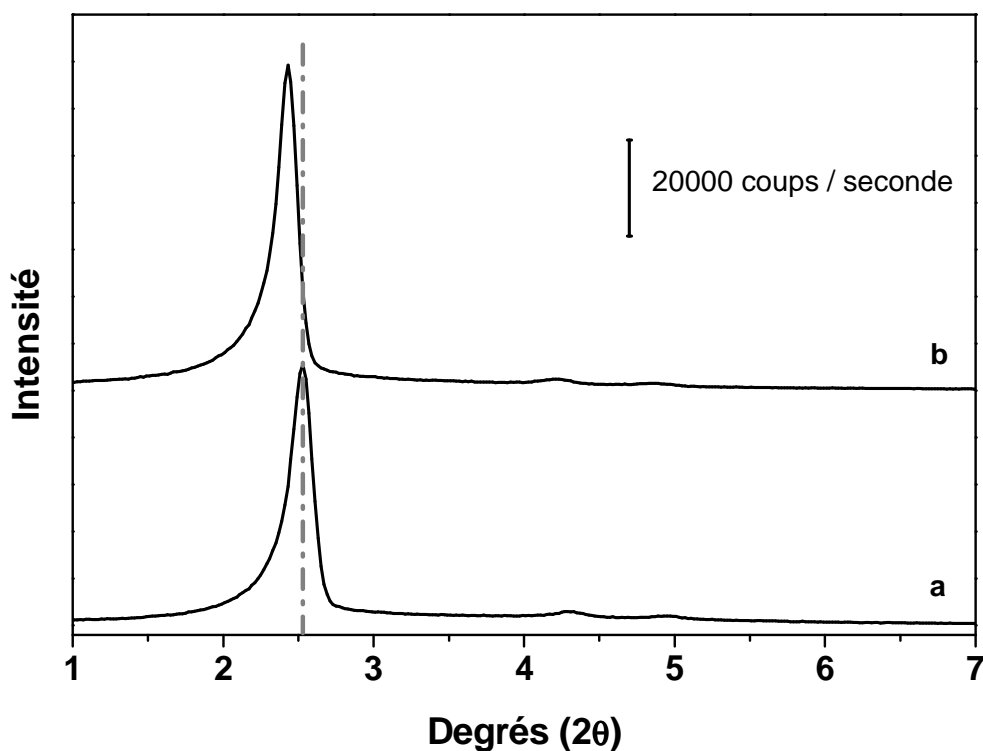


Figure 4. 9 : diffractogramme de rayons X des matériaux Pt@PMOS-19 et Pt-Sn@PMOS-19. **a** : Pt@PMOS-19 (2,5% Pt) et **b** : Pt-Sn@PMOS-19 (2,3% Pt)

Le diffractogramme de Pt-Sn@PMOS-19 présente le même ensemble de trois pics que le matériau parent, caractéristiques d'un arrangement 2D hexagonal. Les pics sont toutefois décalés vers les petits angles (de 2,5 à 2,4° pour le pic 100), indiquant un allongement des distances interréticulaires.

Les diffractogrammes mesurés avant et après la réaction pour les matériaux Pt@PMOS-16 (figure A.10) et Pt@SBA15 (figure A.11) sont placés en annexe A. Nous constatons une évolution similaire pour le matériau Pt-Sn@PMOS-16 tandis qu'aucun changement n'est observé pour le matériau Pt-Sn@SBA15.

Les données structurales extraites des différentes figures de diffraction sont rassemblées dans le tableau 4. 14 récapitulatif qui suit.

Tableau 4. 14 : évolution des données de diffraction des rayons X des matériaux Pt@PMOS et Pt@SBA15 pendant la réaction stœchiométrique avec SnCl_2 .

Echantillon	[Pt] % massique	distance d_{100}^a nm	distance a_0^b nm
Pt@PMOS-16	1,2	3,4	4,0
Pt-Sn@PMOS-16	1,1	3,6	4,2
Pt@PMOS-19	2,5	3,5	4,0
Pt-Sn @PMOS-19	2,3	3,6	4,2
Pt@SBA15	2,2	10,4	12,0
Pt-Sn @SBA15	2,2	10,5	12,1

a : distance issue du pic de diffraction principal ;

b : distance entre 2 centres de pores ($a_0 = 2/\sqrt{3} \times d_{100}$)

Nous nous basons sur la distance a_0 séparant deux centres de pores adjacents pour apprécier l'évolution des structures au cours de la réaction. Le décalage vers les petits angles de diffraction constaté pour les matériaux PMOS correspond à une augmentation de la distance a_0 d'environ 5%, c'est-à-dire 2 Å. L'évolution observée pour le matériau hybride Pt@SBA15 ne paraît pas significative.

La détermination des tailles de pores et d'épaisseurs de murs par porosimétrie d'adsorption d'azote va nous permettre de compléter l'examen de l'évolution des caractéristiques structurales au cours de la réaction.

4.4.1.2 Porosimétrie par adsorption d'azote

Par cette technique nous contrôlons l'évolution des propriétés texturales des matériaux pendant la réaction sur les trois matériaux du paragraphe ci-dessus.

La figure 4. 10 compare les isothermes d'adsorption – désorption d'azote à 77 K des matériaux Pt@PMOS-19 et Pt-Sn@PMOS-19.

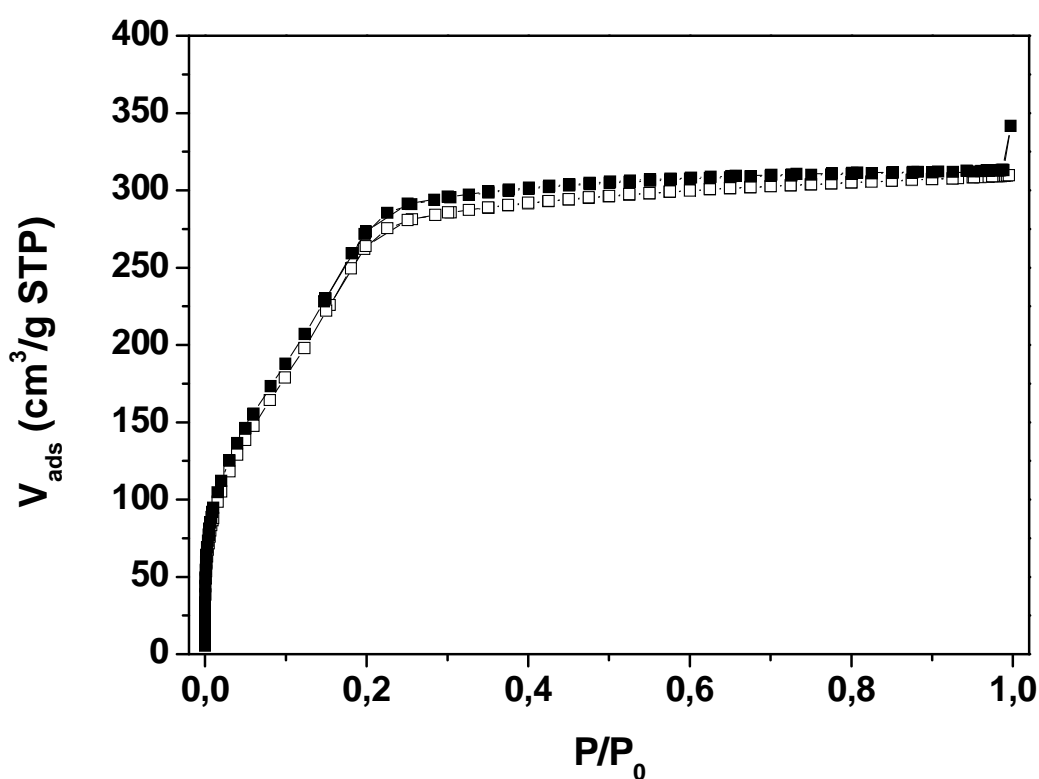


Figure 4. 10 : isothermes d'adsorption – désorption d'azote à 77 K du matériau Pt@PMOS-19 (-□-) et Pt-Sn@PMOS-19 (-■-).

La courbe isotherme du matériau Pt-Sn@PMOS-19 est de type IV dans la classification de Brunauer et se superpose à l'isotherme du matériau avant réaction. Le contact avec le milieu de synthèse ne semble donc pas affecter les propriétés texturales de ce matériau.

Nous avons placé en annexe A (figures A.12 et A.14) les isothermes correspondantes pour les solides Pt@PMOS-16 et Pt@SBA15. Pour le matériau Pt@PMOS-16, les deux courbes se superposent aux basses pressions puis l'isotherme du matériau après réaction se trouve légèrement au dessus celui avant réaction aux pressions plus élevées. Pour les solides de type SBA-15, l'isotherme du matériau après réaction se trouve légèrement au dessus de celui avant réaction.

La modélisation par la méthode BdB de la distribution des diamètres de pores est montrée dans la figure 4. 11 pour le matériau Pt-Sn@PMOS-19. Pour les solides Pt@PMOS-16 et Pt@SBA15, les figures A.13 et A.15 sont placées en annexe A.

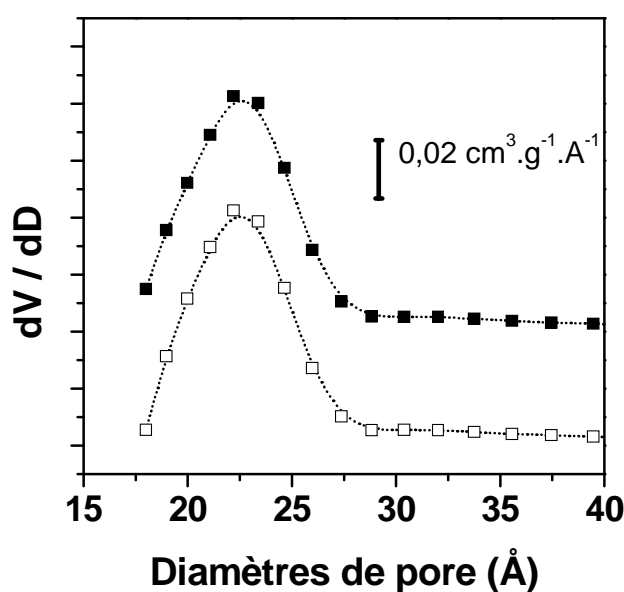


Figure 4. 11 : distribution des diamètres de pores des matériaux Pt@PMOS-19 et Pt-Sn@PMOS-19. Modélisation BdB. -□- : Pt@PMOS-19 et -■- : Pt-Sn@PMOS-19

La comparaison des courbes avant et après la réaction ne permet pas de mettre en évidence une évolution de la distribution des diamètres de pore. Pour les deux matériaux ce sont des courbes gaussiennes situées à 23 Å et d'une largeur à mi-hauteur de 6 Å.

Les mêmes observations peuvent être faites pour le matériau Pt@PMOS-16 et Pt@SBA15 : les distributions de tailles de pores n'évoluent pas au cours de la synthèse.

Le tableau 4. 15 récapitule l'ensemble des données de traitement des isothermes pour les trois matériaux soumis à la réaction d'insertion : surface spécifique, diamètres des pores, volume poreux total et paramètre C_{BET} . Nous rappelons les données issues du tableau 4. 2 et du tableau 4. 8 pour les matériaux avant réaction.

Tableau 4. 15 : caractéristiques texturales des matériaux de type PMOS et SBA-15. Evolution au cours de la réaction stœchiométrique.

Echantillon	[Pt]	S_{BET}	Diamètre des pores		Epaisseur des murs ^a	Volume poreux total ^b	C_{BET}
			BDB	BJH <i>ads</i>			
	% _{mass}	m ² /g	nm	nm	nm	cm ³ /g STP	
Pt@PMOS-16	1,2	970	2,4	2,2	1,6	0,48	34
Pt-Sn@PMOS-16	1,1	1070	2,3	2,0	1,9	0,49	27
Pt@PMOS-19	2,5	940	2,3	2,1	1,8	0,48	29
Pt-Sn @PMOS-19	2,3	1020	2,3	2,2	1,9	0,48	26
Pt@SBA15	2,2	540	9,3	8,7	2,7	0,82	68
Pt-Sn @SBA15	1,9	600	9,3	9,0	2,8	0,92	56

a : Dédit de la distance entre centres de pores donnée par la DRX : $e = a_{0(DRX)} - \varnothing_{(BDB)}$

b : mesuré à $P/P_0 = 0,98$

Ces données mettent en évidence une augmentation d'environ 10% de la surface spécifique pour les deux types de matériaux : les valeurs S_{BET} des matériaux PMOS augmentent en effet de 100m²/g environ et celle du matériau Pt@SBA15 de 50m²/g. Ceci ne s'accompagne toutefois pas d'une évolution significative du volume poreux pour les solides PMOS tandis qu'une augmentation de 10% environ est observée pour le solide de type SBA-15.

Les valeurs numériques du tableau confirment que l'évolution du diamètre des pores au cours de la réaction est négligeable, tel que nous avons constaté sur les courbes de distribution de diamètres des pores. L'épaisseur des murs reste également inchangée.

Enfin, concernant le paramètre C_{BET} quantifiant la polarité des surfaces, celui-ci ne semble pas significativement modifié par la réaction. Les matériaux PMOS restent ainsi très hydrophobes et le solide de type SBA-15 à une valeur intermédiaire.

En résumé, nous pouvons conclure que soumettre les matériaux de type PMOS ou SBA-15 aux conditions de la réaction d'insertion d'étain n'altère pas significativement les caractéristiques structurales et texturales de ceux-ci.

4.4.2 Déterminations quantitatives globales

Si les conditions réactionnelles utilisées ne modifient pas les structures ni les textures, il est possible que la réaction attendue avec le chlorure d'étain, si elle a bien lieu, affecte les proportions des constituants des matériaux. Nous utilisons ici les mêmes techniques quantitatives que précédemment : les analyses thermogravimétrique et élémentaire.

4.4.2.1 Analyse thermogravimétrique

Les figures suivantes montrent l'évolution au cours de la réaction stoechiométrique des thermogrammes et de leurs dérivées pour les matériaux Pt@PMOS-16 et -19 et Pt@SBA15. Pour chacun des matériaux, la première partie de la figure permet de comparer les thermogrammes avant et après la réaction. La deuxième partie compare les courbes dérivées des thermogrammes avant et après la réaction. Sur celles-ci sont matérialisées les limites des zones de température que nous distinguons en fonction des phénomènes qui y ont lieu.

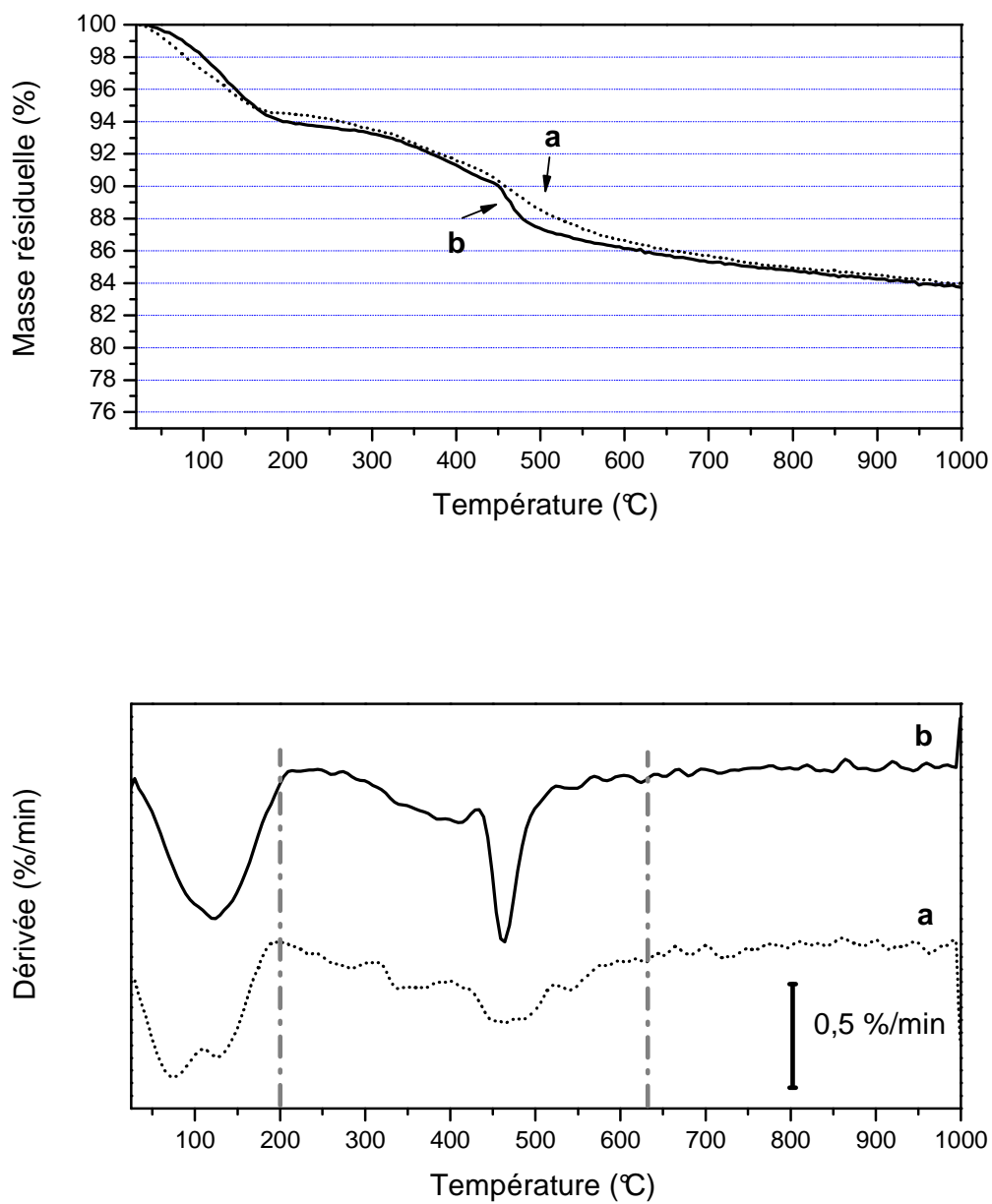


Figure 4. 12 : analyse thermogravimétrique comparative des matériaux Pt@PMOS-16 (a) et Pt-Sn@PMOS-16 (b). Conditions d'analyse : rampe de 10°C / min sous un flux d'air sec (30 ml / min)

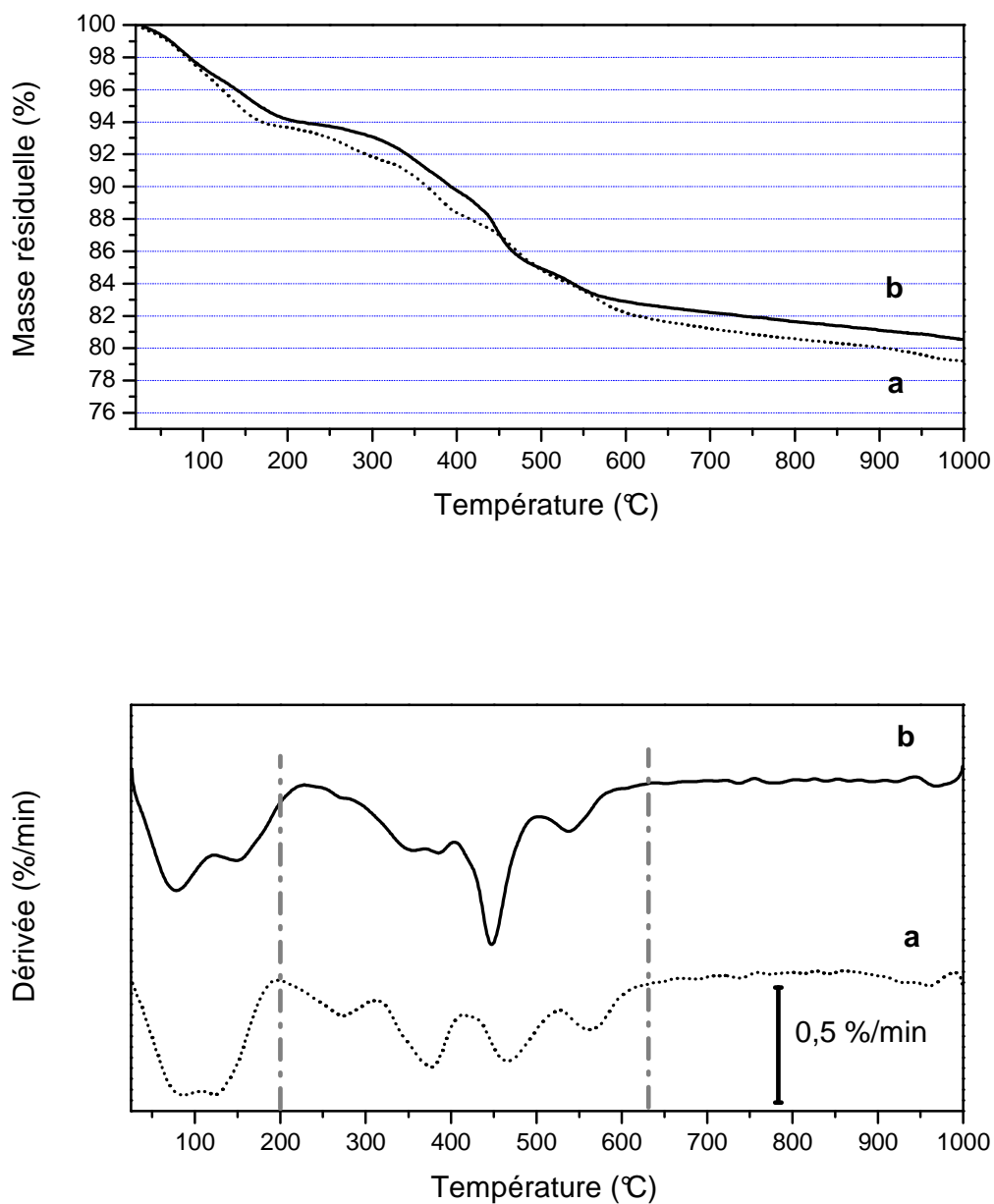


Figure 4. 13 : analyse thermogravimétrique comparative des matériaux Pt@PMOS-19 (**a**) et Pt-Sn@PMOS-19 (**b**). Conditions d'analyse : rampe de 10°C / min sous un flux d'air sec (30 ml / min)

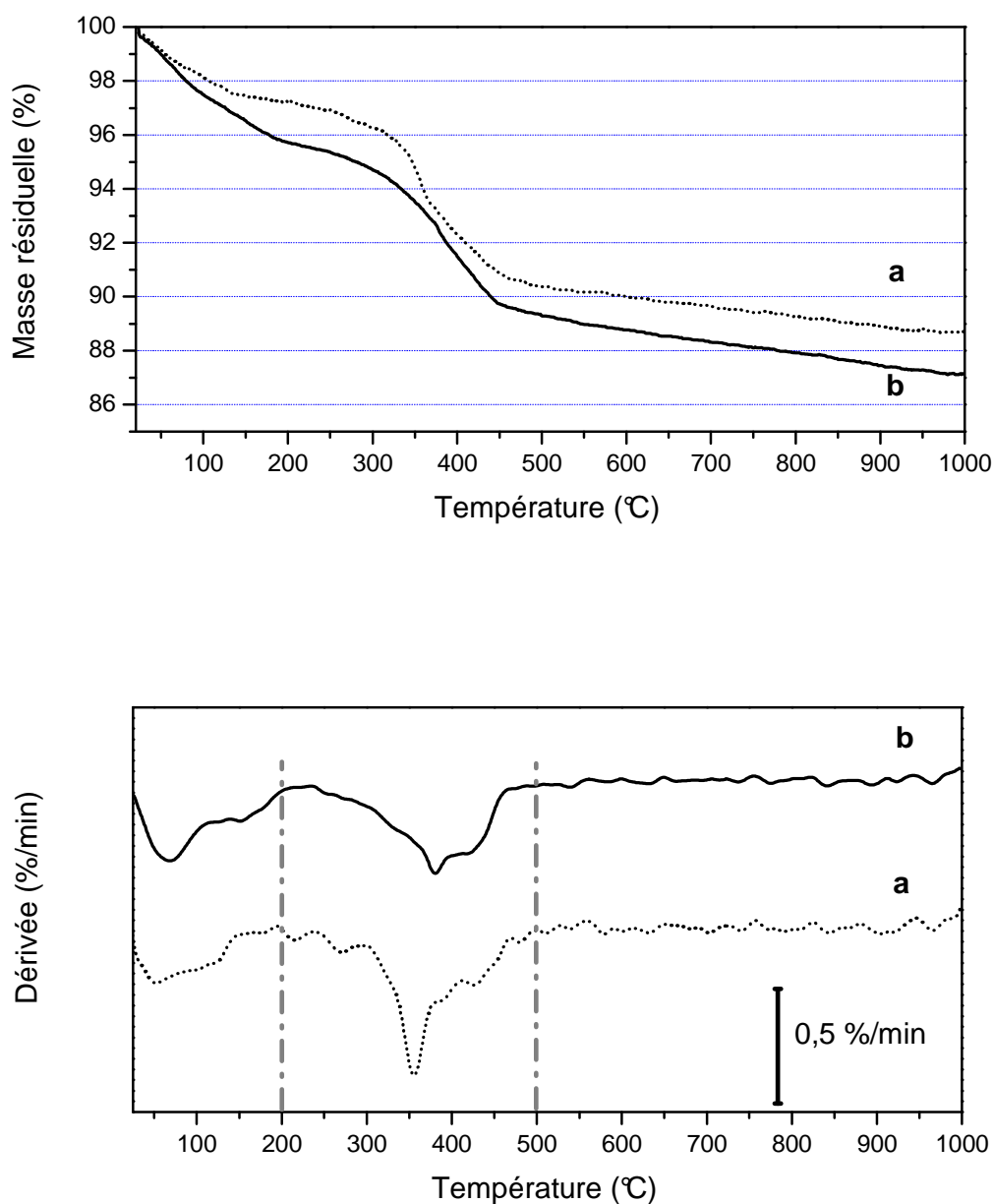


Figure 4. 14 : analyse thermogravimétrique comparative des matériaux Pt@SBA15 (**a**) et Pt-Sn@SBA15 (**b**). Conditions d'analyse : rampe de 10°C / min sous un flux d'air sec (30 ml / min).

Comme précédemment, nous avons séparé en trois zones de température les pertes de masse de tous les matériaux, en nous appuyant sur les courbes dérivées qui permettent de mieux appréhender les variations. Nous attribuons les mêmes phénomènes se produisant

dans ces trois zones que pour les matériaux parents : la première zone à basse température correspond à une déshydratation du matériau ; une deuxième zone de température (intermédiaire) correspond à la combustion des groupements organiques et enfin à la dernière zone à haute température est assignée aux phénomènes de déshydroxylation de la silice.

L'observation des courbes dérivées met aussi en évidence un profil de combustion des composants organiques très différent avant et après la réaction. Pour les matériaux PMOS, nous constatons en effet que la volatilisation dans cette zone ne s'effectue plus par 4 pics de désorption mais majoritairement sur un pic entre 400 et 500°C. Le profil de désorption pour le matériau Pt@SBA15, quant à lui, reste sous la forme d'un pic accompagné d'un épaulement, cependant ce motif est décalé vers de plus hautes températures : le maximum passe de 350 à 380°C après la réaction d'insertion.

Nous avons rassemblé dans le tableau suivant les quantités de matière perdues dans ces zones pour chacun des matériaux. Nous avons gardé les mêmes limites pour les différentes zones de température pour les matériaux avant et après réaction.

Tableau 4. 16 : données d'analyse thermogravimétrique pour les matériaux Pt@PMOS et SBA15. Evolution au cours de la réaction stœchiométrique avec SnCl₂.

Echantillons	Pertes de masse (%)		
	Zone 1 (°C)	Zone 2 (°C)	Zone 3 (°C)
	25 – 200	200 – 630	630 – 1000
Pt@PMOS-16	6,3%	8,5%	2,1%
Pt-Sn@PMOS-16	6,1%	8,3%	2,0%
Pt@PMOS-19	5,5%	12,2%	2,3%
Pt-Sn@PMOS-19	5,9%	11,3%	2,3%
	25 – 200	200 – 500	500 – 1000
Pt@SBA15	2,7%	6,5%	1,9%
Pt-Sn@SBA15	4,1%	6,5%	2,1%

En ce qui a trait aux quantités volatilisées, nous constatons que pour la zone 1, celles-ci restent du même ordre de grandeur avant et après réaction pour les matériaux PMOS et sont un peu plus élevées pour l'échantillon Pt@SBA15. Dans la zone 2, les quantités volatilisées pour les solides PMOS ainsi que pour le matériau Pt@SBA15 sont comparables avant et après réaction. La même observation vaut pour la zone de hautes températures. En d'autres termes, la réaction stœchiométrique ne semble pas avoir affecté les quantités de matière organique au sein des matériaux.

En résumé, l'observation de l'évolution au cours de la réaction des thermogrammes et de leur courbes dérivées permet d'apprécier qualitativement l'effet de la présence d'étain : celle-ci a en effet une influence sur la manière dont la combustion des composants organiques des matériaux se déroule. D'autre part, les thermogrammes mettent en évidence la conservation des quantités totales de ces composants organiques. Nous utilisons comme précédemment les analyses élémentaires pour compléter l'analyse quantitative des constituants des matériaux.

4.4.2.2 Analyses élémentaires

Nous utilisons à nouveau le classement par types d'atomes de silicium (tableau 4.17) et de carbone (tableau 4. 18). Dans ces tableaux, nous rappelons les valeurs calculées sur les matériaux avant la réaction afin de les comparer aux résultats après la réaction. Les teneurs massiques brutes fournies par les services d'analyses externes sont rassemblées dans le tableau A.2 dédié en annexe A.

Les hypothèses entrant en jeu sont identiques à celles prises dans les paragraphes 4.2.2.2 et 4.3.2.2. Nous ajouterons que nous supposons que les conditions réactionnelles utilisées n'affectent pas la quantité de groupes SiMe_3 présents. Cette hypothèse est étayée par le fait que, comme nous venons de le mentionner, la quantité de matière organique ne varie pas significativement au cours de la réaction.

Tableau 4. 17 : analyses quantitatives sur le silicium pour les matériaux de type PMOS.

Echantillon	Si total ^a mmol/g	Si issu de SiMe ₃ ^b mmol/g	Si issue du ligand ^c mmol/g	Si inorganique ^d mmol/g	Pt/ Si _{inorg} mesuré % _{mol}
Pt@PMOS-16	14,0	2,8	0,1	11,1	0,55
Pt-Sn@PMOS-16	14,0	2,8	0,1	11,1	0,51
Pt@PMOS-19	13,2	2,8	0,2	10,2	1,26
Pt-Sn@PMOS-19	13,4	2,8	0,2	10,4	1,12
Pt@SBA15	15,2	0,2	0,3	14,7	0,80
Pt-Sn@SBA15	15,2	0,2	0,2	14,8	0,80

a : valeur issue de la perte massique à 1000°C déterminée par analyse thermogravimétrique ;

b : rappels : pour les solides PMOS, la valeur est issue de la teneur en carbone de SBA-3mod, où le rapport molaire C / Si des groupes SiMe₃ est de 3. Pour SBA-15 la valeur est issue de la différence de masse calculée à 1000°C entre l'échantillon avant et après la silylation ;

c : estimé d'après la teneur en phosphore ;

d : valeur issue du silicium total diminué des apports par les ligands et par la silylation. Cela aboutit à la quantité de silicium amenée par le précurseur inorganique de départ (le TEOS) ou la silice SBA-15 calcinée.

Tableau 4. 18 : analyses quantitatives sur le carbone pour les matériaux de type PMOS.

Echantillon	C issu de SiMe ₃ ^a mmol/g	C issu du ligand ^b mmol/g	C modélisé (mesuré) ^c mmol/g
Pt@PMOS-16	8,2	1,7	9,9 (9,8)
Pt-Sn@PMOS-16	8,2	1,7	9,9 (9,6)
Pt@PMOS-19	8,2	3,9	12,1 (11,1)
Pt-Sn@PMOS-19	8,2	3,5	11,7 (10,7)
Pt@SBA15	0,9	3,8	4,7 (7,2)
Pt-Sn@SBA15	0,9	3,6	4,5 (7,1)

a : rappels : pour les solides PMOS, la valeur est déduite de la teneur en carbone de SBA-3mod Pour le matériau de type SBA-15 la valeur est issue de la différence de masse calculée à 1000°C entre l'échantillon avant et après silylation ;

b : estimé d'après la teneur en phosphore ;

c : le carbone modélisé est la somme du carbone du groupe SiMe₃ et du ligand ; le carbone mesuré est issu du dosage par analyse élémentaire.

La quantification des composants de tous les matériaux montre la même tendance que nous pouvions prévoir en observant les courbes de thermogravimétrie et les teneurs massiques : la réaction stœchiométrique mise en œuvre n'affecte pas de manière significative les quantités de silice ni de groupements organométalliques ou organiques constituant les matériaux. Ceci est cohérent avec ce que nous attendons de la réaction : le contact avec une solution de SnCl_2 est en effet supposé modifier le site de coordination de platine uniquement sans affecter les structures de support du complexe hybride immobilisé.

4.4.3 Caractérisation du site métallique

Les analyses regroupées dans cette section vont nous permettre de vérifier si le contact avec la solution de SnCl_2 conduit de la même manière qu'en phase homogène à une insertion de celui-ci dans une liaison Pt–Cl du complexe hybride introduit dans nos matériaux. Nous examinons comme dans les sections précédentes la nature du lien entre les ligands et le réseau inorganique par spectroscopie RMN du silicium. Puis nous nous intéressons à l'évolution du site métallique proprement dit : nous utilisons l'analyse élémentaire du platine, phosphore, étain et chlore, ainsi que la spectroscopie RMN du phosphore complétée par la spectroscopie EXAFS aux seuils du platine et de l'étain (section 4.5 dédiée).

4.4.3.1 Résonance magnétique nucléaire du silicium

Les figures montrant l'évolution au cours de la réaction des spectres de RMN à l'état solide (polarisation croisée) du silicium pour les matériaux Pt@PMOS-19 (figure A.16) et Pt@SBA15 (figure A.17) sont visibles en annexe A.

Les déplacements chimiques des signaux présents avant la réaction stœchiométrique n'évoluent pas après celle-ci. Pour le matériau Pt-Sn@PMOS-19, en utilisant les mêmes attributions détaillées au paragraphe 4.2.3.1, nous reconnaissons le signal (M) des siliciums des groupes SiMe_3 ainsi que l'ensemble des signaux Q des siliciums du réseau inorganique. Pour le matériau Pt-Sn@SBA15, nous reconnaissons les résonances de la silice inorganique comme pour le solide parent.

L'absence de signaux de type T ne permet pas, comme sur les matériaux avant réaction, de conclure sur la nature des liens entre les groupes organométalliques et la partie inorganique dans les matériaux.

4.4.3.2 Analyses élémentaires autour du site métallique

Le tableau 4. 19 présente les données d'analyses élémentaires spécifiques au centre métallique pour les matériaux Pt@PMOS-16, Pt@PMOS-19 et Pt@SBA15. Les données brutes figurent dans le tableau A.2 dédié en annexe A ; nous montrons ici les rapports molaires phosphore sur platine, étain sur platine et chlore sur platine, et ceux-ci sont comparés aux valeurs attendues. Avant la réaction stoechiométrique, celles-ci correspondent à la structure du complexe hybride tandis qu'après réaction, la réaction d'insertion de SnCl_2 devrait donner des rapports Sn/Pt de 1 et Cl/Pt de 4.

Tableau 4. 19 : teneurs élémentaires des matériaux de type PMOS et SBA15. Evolution au cours de la réaction stoechiométrique.

Echantillon (Pt % massique)	P/Pt mesuré (attendu) mol	Sn/Pt mesuré (attendu) mol	Cl/Pt mesuré (attendu) mol
Pt@PMOS-16 (1,2%)	1,7 (2,0)	-	2,6 (2,0)
Pt-Sn@PMOS-16 (1,1%)	1,8 (2,0)	1,2 (1,0)	3,3 (4,0)
Pt@PMOS-19 (2,5%)	1,9 (2,0)	-	3,3 (2,0)
Pt-Sn@PMOS-19 (2,3%)	1,8 (2,0)	1,1 (1,0)	4,3 (4,0)
Pt@SBA15 (2,2%)	2,0 (2,0)	-	2,1 (2,0)
Pt-Sn@SBA15 (2,2%)	1,9 (2,0)	0,8 (1,0)	3,4 (4,0)

Nous observons tout d'abord que tous les matériaux soumis à la réaction stoechiométrique gardent une teneur massique constante en platine. Le protocole expérimental utilisé ne provoque donc pas une solubilisation du métal qui aurait amené à un appauvrissement du matériau en platine.

Pour tous les matériaux, le rapport molaire P/Pt reste proche de 2, c'est-à-dire la valeur du complexe hybride de départ. Nous voyons que la réaction amène un équivalent d'étain par platine. Ces valeurs sont conformes aux résultats proposés pour une réaction de monoinsertion de SnCl_2 dans une liaison Pt – Cl du complexe de platine incorporé.

Le rapport Cl/Pt augmente lors de l'addition de SnCl_2 dans les matériaux comme nous nous y attendons aussi. Cependant, pour les deux solides de type PMOS, le chlore initialement dosé en excès se trouve maintenant à être en défaut de 20% environ pour Pt@PMOS-16 et reste en excès (10% environ) pour Pt@PMOS-19. Nous observons un défaut de chlore (15%) dans le matériau SBA-15.

Il est nécessaire comme précédemment d'examiner plus en profondeur la structure du site métallique par des techniques spectroscopiques non destructives.

4.4.3.3 Résonance magnétique nucléaire du phosphore

La figure 4. 15 montre l'évolution du spectre RMN à l'état solide du phosphore pour les matériaux Pt@PMOS-19 et Pt-Sn@PMOS-19. Ils sont comparés avec le spectre en solution du complexe moléculaire.

Le spectre RMN ^{31}P solide du matériau Pt-Sn@PMOS-19 se présente comme celui du matériau avant réaction, c'est-à-dire sous la forme d'un pseudo-triplet centré à 11 ppm, d'une largeur de 3500 Hz environ c'est-à-dire un ensemble qui se compare au spectre du matériau avant la réaction avec SnCl_2 .

La réaction d'insertion de SnCl_2 dans une liaison Pt-Cl devrait pourtant modifier profondément le spectre phosphore du complexe, comme nous l'avons constaté pour la réaction en phase homogène (paragraphe 3.3.1.2 du chapitre 3). Nous nous attendons en effet à de nouvelles résonances : l'isomère *cis* du complexe d'insertion présente en effet deux résonances correspondant aux deux phosphores non équivalents. Ces deux signaux sont attendus sous la forme de pseudo-triplets dont les déplacements chimiques seraient situés environ à 6 ppm ($J_{\text{Pt-P}} = 3600$ Hz) et 24 ppm ($J_{\text{Pt-P}} = 3050$ Hz). Il est également possible d'observer le résultat de l'isomérisation du complexe supporté : dans ce cas, les deux phosphores seraient équivalents et sortiraient sous la forme d'un pseudo triplet situé à 14 ppm ($J_{\text{Pt-P}} = 2300$ Hz).

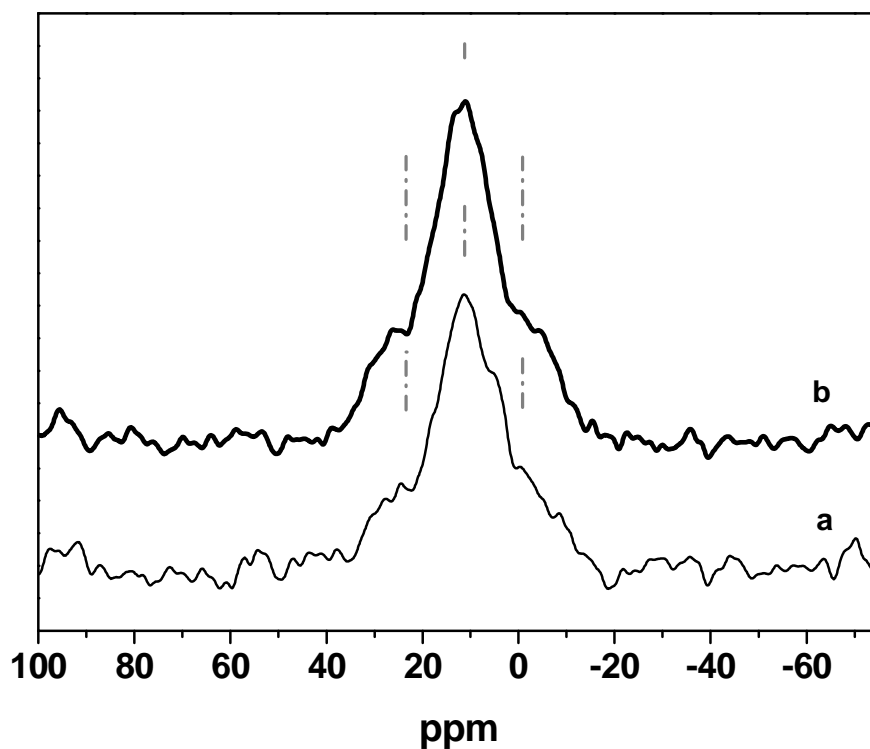


Figure 4. 15 : spectre RMN ^{31}P (CP-MAS) des matériaux Pt@PMOS-19 (**a**) et Pt-Sn@PMOS-19 (**b**).

Dans les limites de détection de la technique, avant et après contact avec la solution de SnCl_2 , les noyaux de phosphore semblent donc coordonnés au platine de la même manière que dans le complexe précurseur.

La figure 4. 16 montre l'évolution du spectre de RMN ^{31}P solide entre les matériaux Pt@SBA15 et Pt-Sn@SBA15.

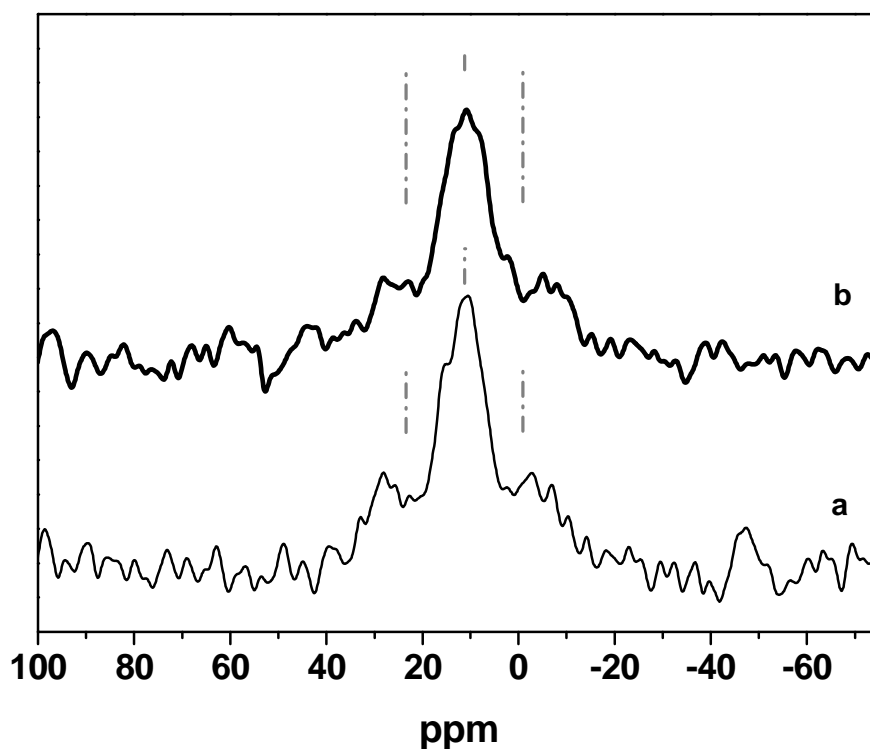


Figure 4. 16 : spectre RMN CP-MAS du phosphore-31 des matériaux Pt@SBA15 (**a**) et Pt-Sn@SBA15 (**b**).

Les conclusions sont identiques à celles pour le matériau Pt@PMOS-19 : avant et après réaction, les noyaux de phosphore semblent coordonnés au platine de la même manière que dans le complexe précurseur.

La caractérisation par RMN du phosphore me permet donc pas de mettre en évidence que la réaction d'insertion de SnCl_2 dans une liaison Pt-Cl du complexe hybride immobilisé a eu lieu, tel que nous l'avons démontré en phase homogène.

4.5 Spectroscopie EXAFS des matériaux PMOS et SBA-15.

L'étude EXAFS des composés modèles a permis de définir les conditions d'extraction du signal, de réaliser le meilleur choix de domaine dans l'espace des k et de fenêtre dans l'espace des R pour délimiter la partie retenue pour la simulation théorique du signal. Nous verrons que le domaine en k sera réduit à cause du rapport signal-bruit ; cela aura pour conséquence de diminuer la précision sur les coefficients de Debye-Waller (D-W). Par ailleurs, le nombre de coordination et la nature des voisins autour du platine, tous connus dans les composés modèles, devient une inconnue que l'on essayera de résoudre. Lorsque cette résolution n'est pas réalisable avec une qualité de fit raisonnable, nous appliquons une approche d'essai-erreur en imposant la nature et le nombre de voisins. Nous avons ainsi recherché à vérifier la présence ou l'absence de voisins pour chaque composé. En effet, il est particulièrement crucial de vérifier dans le domaine 220 à 280 pm où il faut s'attendre à l'apparition d'un atome d'étain au voisinage du platine lors de la réaction de SnCl_2 avec les matériaux hybrides. Tous ces essais sont répertoriés en détails dans l'annexe B (tableaux B.6 à B.15). Nous nous contenterons du résumé de cette étude approfondie et de l'affichage dans un tableau récapitulatif de l'ensemble des simulations les plus pertinentes dont la sélection est basée sur la qualité de calcul χ^2_ν et le caractère raisonnable de la solution par rapport à la chimie du platine (nombre de coordination, distance interatomique et D-W).

4.5.1 Etude EXAFS du précurseur moléculaire et des matériaux hybrides au seuil LIII du platine

Le tableau 4. 20 et la figure 4. 17 rassemblent les meilleures simulations pour les matériaux et complexes Pt@PMOS-19 , Pt@PMOS-16 , Pt@SBA15 et $\text{PtCl}_2(\text{PPh}_2(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Si}(\text{OEt})_3)_2$. Notons qu'ont été rapportées les simulations pour lesquelles le ΔE_0 a été fixé à 7,7 eV permettant ainsi de mieux comparer les simulations entre elles. Il apparaîtra dans l'ensemble de l'étude que ce paramètre peut être fixé sans trop altérer la

qualité de simulation ce qui a pour effet d'augmenter la précision relative sur la distance et d'affiner la comparaison des paramètres d'une simulation à l'autre et d'un composé à l'autre.

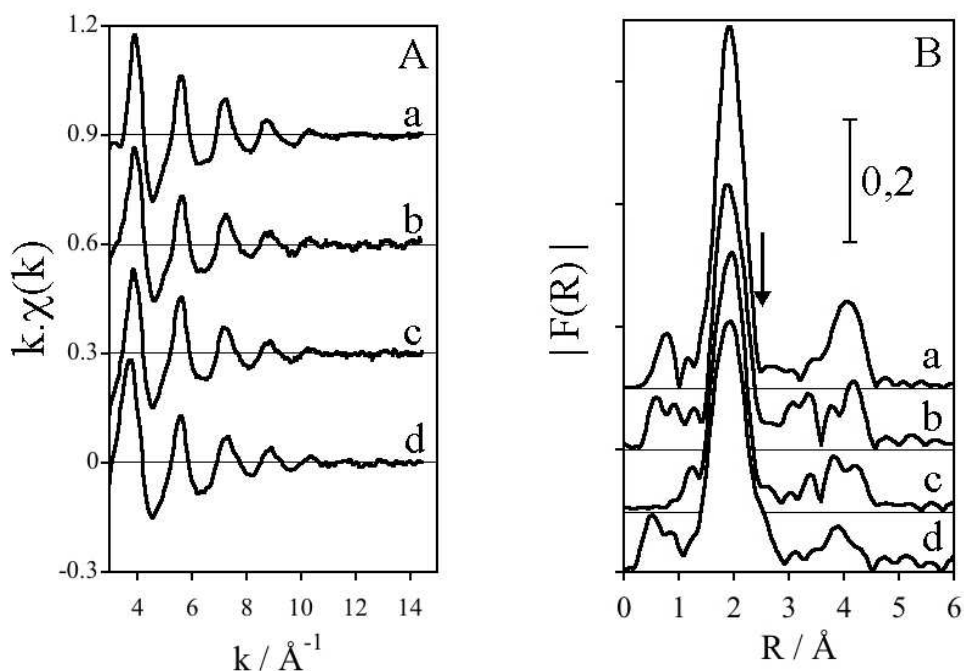


Figure 4. 17 : spectres EXAFS au seuil LIII du platine (A) et transformée de Fourier respective (B) des complexes et matériaux hybrides. a : $[\text{PtCl}_2(\text{PPh}_2(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Si}(\text{OEt})_3)_2]$, b : Pt@PMOS-19, c : Pt@PMOS-16, d : Pt@SBA15.

4.5.1.1 Complexe moléculaire $\text{PtCl}_2(\text{PPh}_2(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Si}(\text{OEt})_3)_2$

Le signal de $\text{PtCl}_2(\text{PPh}_2(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Si}(\text{OEt})_3)_2$ se caractérise par des oscillations de même fréquence mais plus faibles et plus amorties que celles des complexe *cis*- et *trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ (figures B.2 et B.3 en annexe B). La transformée de Fourier marquée par deux pics dont le principal pointant à 200 pm et le second à 400 pm reflète la présence d'une première sphère conforme à première vue à celle des composés modèles (figure 4. 17). Cependant, une différence apparaît avec la présence d'un petit épaulement vers 240 pm totalement absent du spectre des composés modèles. Nous verrons que le problème se pose aussi pour tous les pré-catalyseurs au platine. Cette situation est fâcheuse car nous attendons un épaulement certes plus marqué mais exactement dans cette même région du

spectre dans le cas du composé issu de l'insertion de SnCl_2 dans la liaison Pt-Cl menant à l'espèce catalytique.

Les diverses simulations tentées et reportées en annexe B ont eu pour intérêt de tester la similitude de l'environnement du platine dans ce complexe moléculaire et celui des composés modèles. En particulier, nous avons testé la nécessité de compter un certain nombre de nouveaux voisins comme O, Cl, Sn ou Pt à des distances permettant de reproduire ce nouvel épaulement.

En premier, il apparaît clairement qu'il n'est pas possible de simuler l'environnement du platine comme celui des composés modèles cités plus haut. En effet, les qualités de simulation de $\chi_v^2 = 1,38$ en supposant une seule distance moyenne pour le phosphore et le chlore et de $\chi_v^2 = 1,1$ en supposant des distances différentes pour le chlore ou le phosphore suggèrent que cet épaulement est significatif et doit faire l'objet d'une étude particulière (simulations 20 et 21, tableau B.6). La bonne nouvelle est que ce pic ne peut en aucun cas se simuler comme la contribution de voisins étain car la qualité de simulation reste trop élevée ($\chi_v^2 = 1,32$, simulation 24, tableau B.6). Cependant, il apparaît que la simulation avec deux types de voisins amène une amélioration de la simulation à des niveaux équivalents ($\chi_v^2 = 0,84$ et $0,81$, simulation 22 et 23, tableau B.6). Il s'agit respectivement soit de $0,3 \pm 0,1$ chlore à 271 ± 6 pm soit de $0,5 \pm 0,2$ platine à 261 ± 9 pm. Dans les deux cas il est difficile d'obtenir un bon fit sans imposer un nombre de coordination total de 4 sinon, il est impossible d'avoir une bonne qualité de simulation. Notons que dans les deux hypothèses, les atomes de phosphore et de chlore à une distance moyenne respectivement de $229,1 \pm 0,5$ et $229,3 \pm 0,5$ pm est à peine plus courte que celle des complexes de référence *cis*- ou *trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ (respectivement, $230,7 \pm 0,5$ et $230,3 \pm 0,9$ pm).

La présence de liaison Pt-Pt pourrait être compatible avec la formation de particules métalliques de platine dans ce cas et compte tenu de la coordination 12 du platine dans le métal, il y aurait au mieux 0,5 % de platine impliqué dans ces espèces. Ce n'est pas improbable puisque la synthèse du ligand phosphine – silane passe certainement par une étape d'hydrosilylation catalysée par une espèce de platine. Récemment, l'étude EXAFS d'un catalyseur homogène d'hydrosilylation d'alcènes a montré qu'il peut y avoir formation de petites particules de platine dans ce catalyseur qui pourraient polluer le produit de synthèse [6]. La taille de ces particules varie entre 8 à 32 nm et la distance Pt-Pt

(275 pm) est similaire à la valeur dans le métal massif (277 pm). La distance simulée dans notre cas est plutôt courte (261 pm). Certes la distance métal-métal peut décroître avec le nombre d'atomes dans l'agrégat comme le montre une étude sur le cuivre par EXAFS et par calcul DFT [7, 8]. Des distances courtes (266 pm), attribuées à un faible nombre moyen de coordination (6 à 9), se retrouvent aussi dans des nanoparticules de platine supportées sur alumine à condition que leur taille ne dépasse pas 2 nm [9]. Cependant, en présence d'adsorbat (H₂, hydrocarbure, solvant), la distance du métal massif est retrouvée [10, 11]. Nous verrons par la suite dans les catalyseurs hybrides que l'hypothèse d'un atome de chlore éloigné est plus vraisemblable alors que celle du platine métallique n'est pas retrouvée. La simulation 22 figurant dans le tableau récapitulatif de ce chapitre correspond donc à l'hypothèse du chlore lointain, noté Cl*. Le coefficient de Debye Waller associé aux atomes proches de chlore / phosphore est supérieur ($92 \pm 9 \text{ pm}^2$) à celui des composés modèles *cis*- et *trans*-[PtCl₂(PPh₃)₂] (23 ± 4 ou $62 \pm 7 \text{ pm}^2$), ce qui n'est reflète un désordre structural plus important pour cette espèce non cristallisée par rapport aux composés cristallisés utilisés comme modèles.

En conclusion, le précurseur moléculaire hybride, PtCl₂(PPh₂(C₂H₄)Si(OEt)₃)₂, présente un signal EXAFS compatible avec un environnement plan carré comme dans les composés modèles *cis*- et *trans*-[PtCl₂(PPh₃)₂] caractérisé par une distance moyenne à peine plus courte (à 1 pm près) et un facteur de désordre plus élevé compatible avec une nature amorphe du précipité récupéré de la synthèse pour la mesure EXAFS. Notons aussi la présence d'un épaulement vers 240 pm dont la prise en compte dans la simulation est indispensable. Elle est compatible avec la présence d'un chlore lointain à $271 \pm 6 \text{ pm}$ qui pourrait raisonnablement provenir d'une espèce dimère comptant pour moins de 10% de l'ensemble des espèces moléculaires.

4.5.1.2 Pt@PMOS-19

Le signal EXAFS du Pt@PMOS-19 se caractérise par des oscillations régulières très similaires à celle du signal EXAFS du *cis*-[PtCl₂(PPh₃)₂] avec une intensité moindre. A l'instar du précurseur hybride de type silane, PtCl₂(PPh₂(C₂H₄)Si(OEt)₃)₂, sa transformée de Fourier se caractérise par un pic principal situé vers 200 pm avec un petit épaulement dans la zone 240-270 pm (figure 4. 18). Les diverses simulations tentées, ont eu pour but comme dans le cas précédent d'évaluer les diverses combinaisons de voisins conduisant à

une simulation de qualité acceptable. Les sept meilleurs résultats sont reportés dans le tableau B.7 en annexe B.

La simulation du spectre peut se faire avec une excellente qualité ($\chi_v = 0,39$) en supposant 2 atomes de chlore et 2 atomes de phosphore à une distance moyenne de $230,8 \pm 0,6$ pm avec ΔE_0 fixe à 7,7 eV (calcul 3, tableau B.7). Si l'on cherche à faire varier le nombre total de coordination on trouve alors $4,0 \pm 0,4$ (calcul 1, tableau B.7). La simulation 4 reportée dans le tableau 4. 20 inclut l'hypothèse d'un atome de chlore lointain Cl*. On trouve alors une coordination totale proche de 4 (P&Cl : $4,3 \pm 0,6$) avec une possibilité de simuler $0,2 \pm 0,2$ atome Cl* à 264 ± 5 pm. Le facteur de qualité de simulation ($\chi_v = 0,53$) reste excellent quoique moins bon qu'une hypothèse plus simple de 2 Cl et 2 P uniquement. De plus, l'erreur de 0,2 sur Cl* indique que cette contribution n'est pas significative. Par ailleurs, la valeur de facteur D-W obtenue est très faible renforçant l'idée d'une simulation ne conduisant finalement pas à reproduire clairement ce petit épaulement observé dans le précurseur moléculaire. D'autres calculs ont été réalisés en supposant la présence d'oxygène et de platine (calcul 5 à 7, tableau B.7). Dans le premier cas, il est clair que l'oxygène ne peut pas se situer dans la zone de l'épaulement et la nécessité de leur présence ($0,1 \pm 0,3$) est encore plus improbable que celle du chlore lointain. Dans le cas d'un voisin de type platine, il serait situé à 255 ± 8 pm ce qui est un peu court pour une distance Pt-Pt qui devrait se trouver dans la gamme 260 à 275 pm (dans les agrégats de platine). C'est surtout l'erreur sur le nombre ($0,5 \pm 1,1$) qui permet de rejeter directement l'hypothèse de leur présence. Il est donc plus réaliste de supposer celle de chlore lointain.

La distance moyenne obtenue pour les atomes premiers voisins de chlore et de phosphore en absence ($230,8 \pm 0,6$ pm) ou en présence de chlore lointain ($231,1 \pm 0,7$ pm) est en parfait accord avec la valeur simulée des complexes modèle *cis*- ou *trans*-[PtCl₂(PPh₃)₂] (respectivement, $230,7 \pm 0,5$ et $230,3 \pm 0,9$ pm) et cohérente avec la distance de la structure DRX de ces composés (230,1 pm pour les deux). La plus grande différence se situe au niveau de l'intensité plus faible du signal qui se simule par un facteur de Debye-Waller plus grand 107 pm^2 (voire 120 pm^2 avec Cl*) au lieu de 23 ± 4 ou $62 \pm 7 \text{ pm}^2$ respectivement pour les composés modèles *cis* et *trans*.

En conclusion, dans le composé Pt@PMOS-19, l'étude EXAFS du signal au seuil LIII du platine conduit à montrer que l'environnement du platine est conforme à un environnement plan carré contenant 2 atomes de phosphore et 2 atomes de chlore à des distances

similaires à celle des complexes moléculaires *cis*- et *trans*-[PtCl₂(PPh₃)₂] mais avec un facteur Debye-Waller exprimant un désordre structural plus important et très proche de celui du silane moléculaire précurseur de nature amorphe.

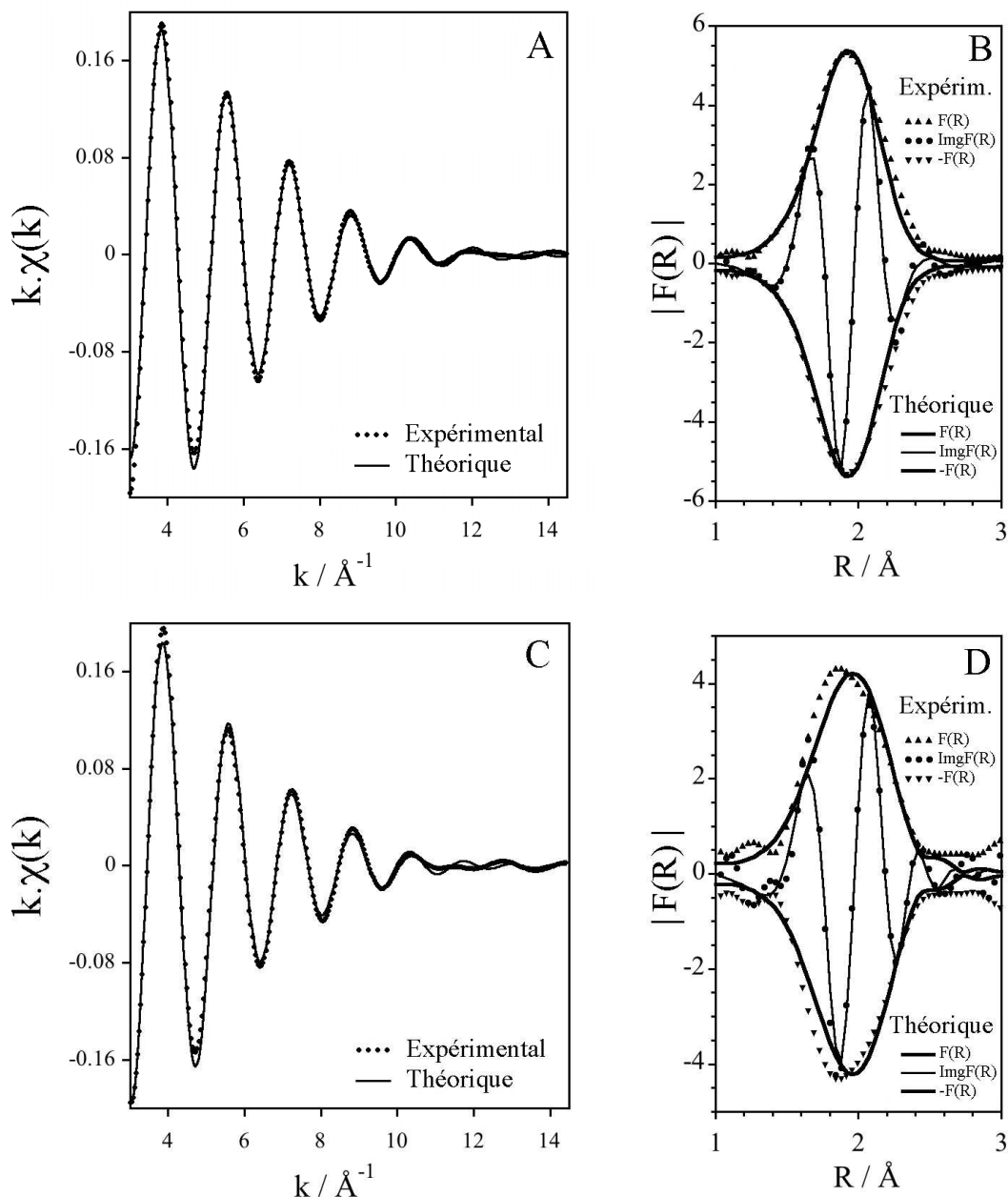


Figure 4. 18 : Comparaison des spectres expérimentaux (marqueurs) et simulés (lignes) des signaux EXAFS et transformée de Fourier correspondante. A et B : complexe PtCl₂(PPh₂(C₂H₄)Si(OEt)₃)₂ ; C et D : matériau Pt@PMOS-19.

4.5.1.3 Pt@PMOS-16,

Le matériau Pt@PMOS-16 se caractérise par un signal EXAFS très proche de celui du Pt@PMOS-19. A l'instar de ce dernier et du précurseur moléculaire, sa transformée de Fourier se caractérise par un pic principal situé vers 200 pm avec un petit épaulement dans la zone 240-270 pm (figure 4. 17). Les diverses simulations selon les mêmes hypothèses permettent d'affirmer qu'il y a une parfaite similitude de l'environnement du platine dans ces deux matériaux.

4.5.1.4 Pt@SBA15

Ce matériau hybride présente des grandes similitudes mais aussi des caractéristiques propres qui le différencie des solides PMOS. La différence la plus notable est l'instabilité sous faisceau. En effet après une première mesure d'absorption sur une période de 45 minutes, le second spectre présente déjà une évolution qui continue progressivement jusqu'au cinquième spectre. A partir de celui-ci, les signaux suivants sont superposables et ont été moyennés et étudiés séparément du premier spectre. Celui-ci se traite en tout point de façon similaire aux deux solides de type PMOS. Le tableau 4.20 rapporte les données de la simulation 16 qui suppose la présence d'un chlore de type Cl*, dont la présence est à peine significative ($0,2 \pm 0,2$). La distance qui lui est associée est plus courte mais est simulée avec une marge d'erreur plus grande (255 ± 16 pm) couvrant le domaine d'erreur des valeurs trouvées précédemment. Il n'y a donc aucune indication de différence notable avec les matériaux Pt@PMOS sinon un rapport signal sur bruit plus important du fait de la prise en compte que d'un seul spectre au lieu de 4 à 6 dans certains cas.

L'examen du signal moyenné après évolution sous faisceau (figure 4. 19) montre que l'intensité à bas k augmente de façon concomitante avec un décalage du déphasage vers les bas k. Cette évolution se matérialise sur le spectre FT par l'apparition d'un épaulement du côté des petites distances vers 160 pm et un autre du côté des grandes distances vers 240 pm. La simulation révèle effectivement l'apparition de distances courtes que l'on peut attribuer à des atomes d'oxygène voisins. La simulation fournit $1,2 \pm 0,4$ atomes d'oxygène entre 199-207 pm et $0,3 \pm 0,4$ Cl* vers 260-264 pm ou éventuellement $0,3 \pm 0,4$ Pt vers 249-255 pm (calculs 18 et 19, tableau B.9). Malheureusement, aucune des 2 hypothèses ne permet de simuler correctement le signal ($\chi^2_v > 1$) et l'incertitude sur la

nature des voisins plus lointains à l'origine de l'épaule n'a pas pu être déterminée avec précision dans ce cas. Nous verrons plus loin que la résolution est plus facile pour le catalyseur Pt-Sn@SBA15 qui évolue aussi sous faisceau.

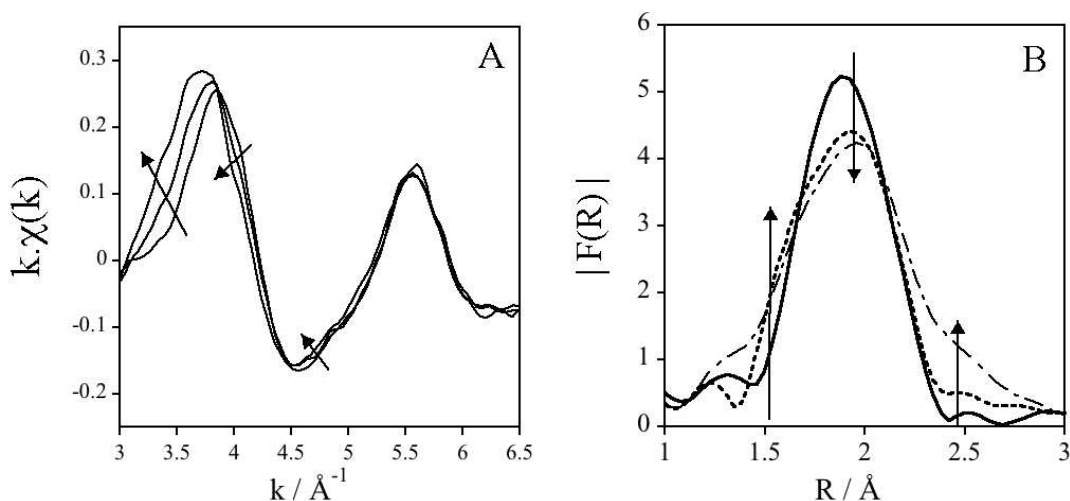


Figure 4. 19 : détails des deux premières oscillations du spectre EXAFS en A et de la transformée de Fourier de l'ensemble du signal du Pt@SBA15 au seuil LIII du platine: l'évolution indiquée par les flèches s'appuie sur le premier, le deuxième et le cinquième spectres

4.5.1.5 conclusion

L'étude au seuil LIII du platine du signal EXAFS des matériaux hybrides Pt@PMOS-16, Pt@PMOS-19 et Pt@SBA15 et du complexe moléculaire précurseur $\text{PtCl}_2(\text{PPh}_2(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Si}(\text{OEt})_3)_2$ révèle que le métal présente un environnement conforme à notre attente, c'est à dire deux atomes de phosphore et deux atome de chlore premiers voisins. Les distances moyennes déterminées mieux qu'à 1 pm près correspondent à celles des composés moléculaire cristallisés *cis*- et *trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$. Pour les matériaux PMOS, le facteur D-W est nettement supérieur (120 au lieu de 92 pm²) à celui du complexe moléculaire et aussi plus grand que celui des composés modèles cristallisés (respectivement 23 et 62 pm² pour le *cis* et le *trans*). En contraste, Pt@SBA15 se caractérise par un facteur D-W comparable au complexe moléculaire. Ceci est cohérent

avec un désordre dynamique ou structural supérieur dans le composé moléculaire non cristallisé. L'étude montre dans tous ces composés la présence d'un petit épaulement vers 240 pm qui pose un problème d'identification. Pour le composé moléculaire, cet épaulement est significatif et se simule plutôt comme la présence d'un atome de chlore à longue distance qui serait compatible avec des ligands chlorés pontés ($d_{\text{Pt-Cl}} = 270$ pm). Pour les matériaux hybrides cet épaulement peut se simuler de la même façon mais sa contribution devient peu significative. Finalement, la différence principale entre les Pt@PMOS et le Pt@SBA15 est la stabilité sous faisceau des premiers sur une dizaine d'heures et l'instabilité des seconds apparaissant dès la première heure sous faisceau.

4.5.2 Etude EXAFS des matériaux platine-étain au seuil du platine

Il s'agit ici de mettre en évidence l'évolution des signaux EXAFS au seuil du platine après réaction avec SnCl_2 . Le tableau 4. 21 et la figure 4. 20 rassemblent les meilleures simulations des oscillations EXAFS au seuil LIII du platine des catalyseurs Pt-Sn@PMOS-19, Pt-Sn@PMOS-16, Pt-Sn@SBA15. Le complexe d'insertion de structure supposée $\text{Pt}(\text{Cl})(\text{SnCl}_3)(\text{PPh}_2(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Si}(\text{OEt})_3)_2$ a été examiné par EXAFS et se caractérise par un spectre très complexe qui n'a pas mené à des simulations satisfaisantes. Comme sa synthèse s'est avérée problématique à cause de la condensation non hydrolytique partielle des fonctions SiOEt (voir le paragraphe 3.3.1.3 du chapitre 3), nous avons décidé de ne pas faire figurer les résultats dans ce chapitre.

Les simulations reportées dans le tableau 4. 21 sont celles obtenues pour ΔE_0 fixé à 7,7 eV. Cette restriction est réalisée dans le but de permettre une comparaison plus pertinente de ces catalyseurs entre eux et aussi avec les matériaux avant insertion de SnCl_2 . A ce stade de l'étude, il s'agit de vérifier si, au seuil du platine, le complexe dans les matériaux de type Pt@PMOS ou greffés à la surface des pores d'une silice SBA-15 sont capables de former une liaison Pt-Sn en présence de SnCl_2 comme dans les complexes modèles.

Tableau 4. 20 : paramètres de simulation EXAFS des matériaux hybrides et du précurseur moléculaire au seuil LIII du platine.

calcul N°	composé	paire abs-diff ^b	DRX		Paramètres de simulation EXAFS ^a					
			N	R (pm)	N	R (pm)	$\sigma^2(\text{pm}^2)$	ΔE_0 (eV)	ν	χ_v^2
4	Pt@PMOS-19	Pt-P&Cl	4	230,1	$4,3 \pm 0,6$	$231,1 \pm 0,7$	120 ± 24	7,7	5	0,53
		Pt-Cl*	x	240-270	$0,2 \pm 0,2$	264 ± 5	0 ± 15			
11	Pt@PMOS-16	Pt-P&Cl	4	230,1	$4,3 \pm 0,6$	$231,3 \pm 0,7$	120 ± 24	7,7	5	0,52
		Pt-Cl*	x	240-270	$0,2 \pm 0,2$	263 ± 5	1 ± 13			
16	Pt@SBA15	Pt-Pt&Cl	4-x	230,1	$3,8 \pm 0,2$	$228,8 \pm 0,8$	88 ± 18	7,7	7	0,27
		Pt-Cl*	x	240-270	0,2	255 ± 16	88			
19	Pt@SBA15	Pt-O	2	196-210	$1,2 \pm 0,4$	203 ± 4	84 ± 27	7,7	4	1,62
	après évolution sous faisceau	Pt-P&Cl	2	230,1	$3,0 \pm 0,8$	233 ± 1	84			
		Pt-Cl*			0,3	262 ± 2	84			
22	PtCl ₂ (PPh ₂ (C ₂ H ₄)- Si(OEt) ₃) ₂	Pt-P&Cl	4-x	230,1	$3,7 \pm 0,1$	$229,1 \pm 0,5$	92 ± 9	7,7	7	0,84
		Pt-Cl*	x	240-270	0,3	271 ± 6	92			

a. zone de simulation $k = 3,0 - 14,44 \text{ \AA}^{-1}$ et filtre 1,20-2,64 \AA , $N_{\text{ind}} = 11$, pondération en k^1 , niveau de bruit $\epsilon = 0,01$, précision donnée par \pm sinon paramètre fixé ou encore imposé égal au paramètre situé au-dessus ; N = nombre de voisins diffuseurs équivalents, R distance absorbeur-diffuseur (Pt-X), σ^2 facteur D-W, ΔE_0 correction de la valeur de l'énergie de seuil, ν degré de liberté du calcul, avec $\nu = N_{\text{ind}} - N_{\text{par}}$ (N_{par} = nombre de paramètres sur lesquels figurent une incertitude), χ_v^2 critère de qualité de la simulation ; pas de signal significatif au-dessus de 2,64 \AA .

b. absorbeur-diffuseur (Pt-X, X = P, Cl et/ou O)

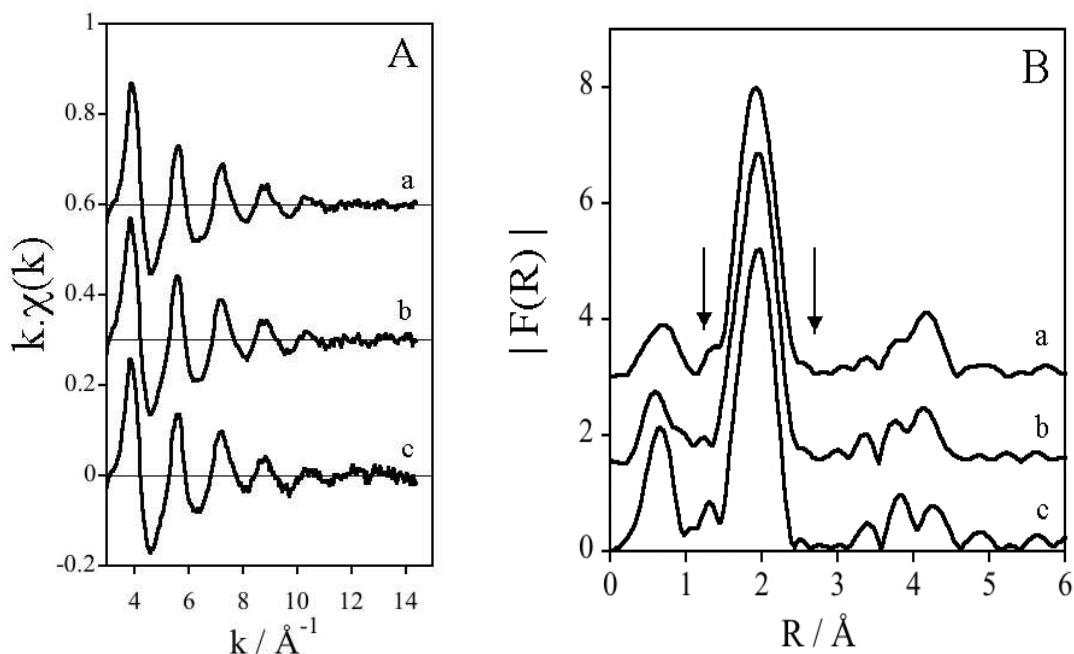


Figure 4. 20 : spectres EXAFS au seuil LIII du platine (A) et module de transformée de Fourier (B). a : Pt-Sn@PMOS-19, b : Pt-Sn@PMOS-16, c : Pt-Sn@SBA15. Les flèches indiquent les limites prises pour le filtre FT ayant servi pour délimiter le domaine simulé

4.5.2.1 Pt-Sn@PMOS-19

Le spectre EXAFS du Pt-Sn@PMOS-19 (figure 4. 21) est très similaire à celui du matériau parent. Cependant, l'épaule vers 240 pm est légèrement plus marqué. La simulation du signal EXAFS réalisée avec une seule distance moyenne pour 4 atomes de phosphore et de chlore conduit à une simulation de qualité moindre ($\chi_v^2 = 1,01$) qu'avant réaction (calcul 1 du tableau B.10 en annexe B). Ce changement provient de l'incapacité à reproduire cet épaulement plus important. Finalement, la meilleure simulation, (tableau 4. 21 ; $\chi_v^2 = 0,50$), se fait avec $3,6 \pm 0,2$ atomes de phosphore ou de chlore à une distance de $228,5 \pm 0,7$ pm et $0,4 \pm 0,2$ chlore de type Cl* à 271 ± 10 pm. Si au lieu de Cl* on considère un atome d'étain, la simulation obtenue se fait de façon très similaire mais avec $0,5 \pm 0,3$ Sn à 263 ± 10 pm et une qualité inférieure mais encore acceptable (tableau 4. 21 ; $\chi_v^2 = 0,82$). La distance moyenne Pt-(P,Cl) à $228,3 \pm 0,7$ pm dans cette dernière hypothèse

comme dans la précédente est légèrement plus courte que la distance Pt-(P,Cl) simulée dans les mêmes conditions pour des complexes modèles sans étain (respectivement $230,7 \pm 0,5$ et $230,3 \pm 0,9$ pm pour le *cis*- et le *trans*-[PtCl₂(PPh₃)₂]). En fait, elle s'apparente plus à celle du complexe bimétallique Pt(Cl)(SnCl₃)(PPh₃)₂ simulée à $228,1 \pm 0,5$ pm. Il serait logique de penser que l'augmentation de l'intensité de l'épaule à 240 pm soit liée à la réaction d'insertion de SnCl₂. Il est toutefois impossible à partir des seuls résultats d'EXAFS de rejeter la formation d'un pont Pt-Cl*-SnCl₂ qui pourrait tout aussi bien expliquer les changements du spectre. Cette éventualité est d'ailleurs statistiquement plus probable au regard de l'amélioration de la qualité de simulation χ^2_v .

En conclusion, l'étude du Pt-Sn@PMOS-19 montre qualitativement à partir de l'évolution de la hauteur du pic à 240 pm observée sur le spectre FT et quantitativement à partir de la simulation des oscillations qu'une partie des complexes de platine est accessible et réagit avec SnCl₂. Cependant, la quantité impliquée est restreinte ; elle est de $0,4 \pm 0,2$ par platine, c'est à dire d'au moins 0,2 soit 20% (valeur simulée diminuée de incertitude) et d'au plus 60% (valeur augmentée de incertitude). L'EXAFS seule ne peut pas certifier que cette interaction corresponde à une insertion de l'étain comme en phase homogène. De fait, la simulation montre qu'il est plus probable que le chlorure d'étain interagisse en formant un pont Pt-Cl*-Sn avec un chlore distant de 271 ± 10 pm du platine.

4.5.2.2 Pt-Sn@PMOS-16

Le spectre EXAFS du Pt-Sn@PMOS-16 (figure 4. 20) montre une très grande similitude avec le précédent et conduit à un ensemble de simulations très similaires (tableau B.11 de l'annexe B). La seule différence réside dans une augmentation moins marquée de l'épaule à 240 pm. La distance moyenne Pt-(P,Cl) est aussi moins raccourcie que précédemment en se fixant à $229,5 \pm 0,5$ pm et le nombre de $0,3 \pm 0,2$ Cl* à peine plus marqué que dans le matériau parent sans étain ($0,2 \pm 0,2$). La simulation avec la présence d'une liaison Pt-Sn mène statistiquement à une simulation équivalente (valeur de χ^2_v) à celle impliquant un pont Pt-Cl*-SnCl₂ mais la quantité d'étain ne dépasserait pas le niveau d'incertitude ($0,3 \pm 0,3$). L'insertion de SnCl₂ dans la liaison Pt-Cl n'est donc pas établie dans le cas présent. La formation du pont reste plus probable pour une proportion de platine variant de 10 à 50%.

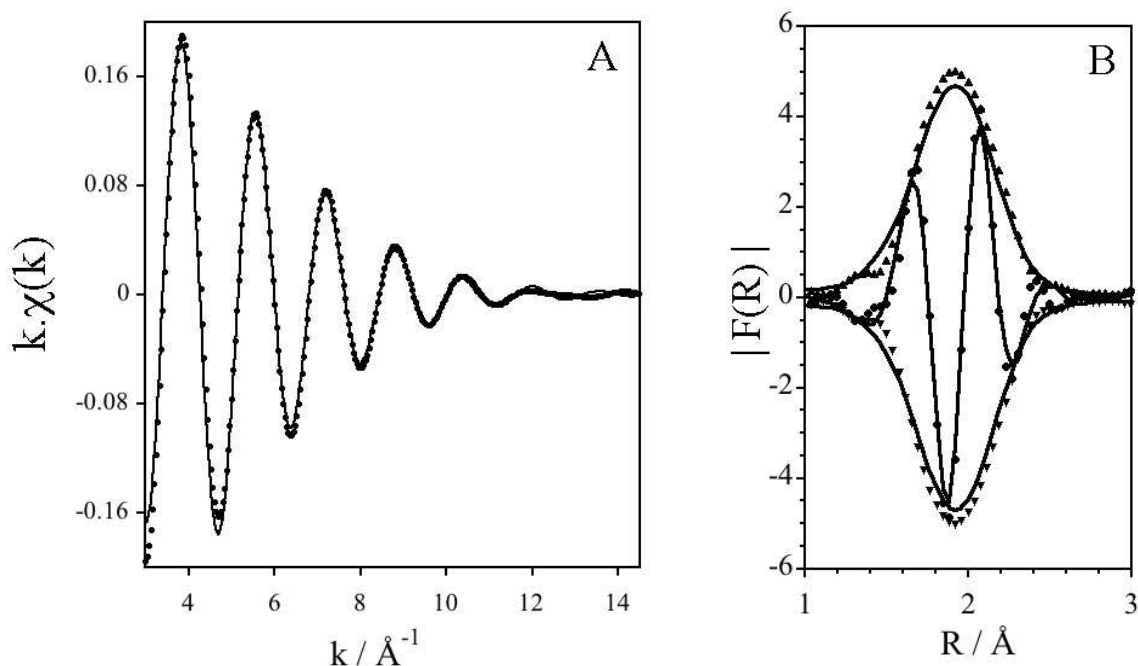


Figure 4. 21 : comparaison au seuil du platine des spectres EXAFS (A) expérimentaux (marqueurs) et simulés (lignes) et de la transformée de Fourier (B) pour le matériau Pt-Sn@PMOS-19. ▲ et ▼ : partie réelle, ● : partie imaginaire expérimentale et – : parties réelles et imaginaires théoriques.

4.5.2.3 Pt-Sn@SBA15

Le Pt-Sn@SBA15 présente une instabilité sous faisceau similaire au matériau parent sans étain (tableau B.12 de l'annexe B). En effet, après une heure sous faisceau (temps de réglage plus 40 minutes d'enregistrement), le second enregistrement donne un signal légèrement différent. Cette évolution progresse régulièrement pour atteindre un pallier au cinquième enregistrement. Sur l'analyse du premier spectre enregistré, le cas de l'échantillon Pt-Sn@SBA15 est très similaire à l'échantillon Pt-Sn@PMOS-16. L'épaule est encore moins marqué avec $0,10 \pm 0,05$ chlore lointain soit une valeur inférieure à celle du matériau parent sans étain ($0,2 \pm 0,2$). Dans l'hypothèse de la création d'une liaison Pt-Sn, la simulation fournit $0,3 \pm 0,3$ atomes d'étain à 258 ± 9 pm du platine, associés à un facteur de Debye Waller de 90 ± 13 pm² (calcul 20, tableau B.12). La même

tendance est donc observée avec encore une fois une distance raisonnable pour une quantité non significative d'étain.

Les cinq derniers spectres sont superposables et moyennés pour analyse. La figure 4. 22 montre que l'évolution est progressive et amène à un environnement de premiers voisins comprenant de l'oxygène pour $1,0 \pm 0,1$ et du chlore lointain pour $0,2 \pm 0,1$ à 262 pm (tableau 4. 21). Il reste cependant 2,7 atomes de chlore ou phosphore correspondant à la coordination initiale du platine. L'évolution sous faisceau semble donc suivre un schéma similaire à celui du matériau parent au platine. Elle se stabilise au bout de 4 heures environ.

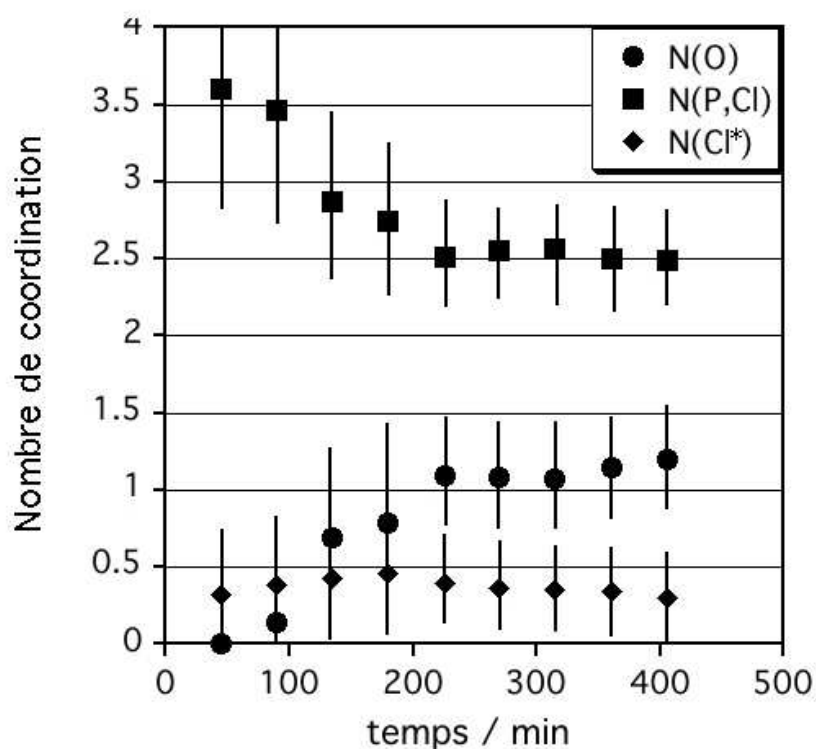


Figure 4. 22 : évolution de la coordination moyenne du platine obtenue par simulation des spectres EXAFS collectées successivement sur le même échantillons Pt@SBA15 (les barres verticales indique l'erreur , les symboles sont définis dans l'insert.

4.5.2.4 conclusion

L'étude au seuil LIII du platine du signal EXAFS des catalyseurs au platine-étain, Pt-Sn@PMOS-16, Pt-Sn@PMOS-19 et Pt-Sn@SBA15 révèle que le platine présente un environnement très similaire à celui des matériaux avant réaction avec SnCl_2 . Dans tous les cas l'épaulement vers 240 pm reste présent et dans un seul cas, celui du Pt-Sn@PMOS-19, celui-ci est significativement différent et plus intense que dans le matériau parent et suffisamment important pour trouver des contributions EXAFS significatives. Nous constatons à nouveau l'instabilité sous faisceau du matériau Pt-Sn@SBA15 par opposition aux matériaux de type PMOS.

L'apparition en quantité significative d'atomes vers 260-270 pm, est le véritable enjeu. Ce changement dans le spectre ne peut pas s'expliquer par apparition d'atomes d'oxygène ou de platine. Les simulations montrent qu'il s'agit soit de chlore lointain, soit de l'étain par insertion. Dans le premier cas, il y aurait $0,4 \pm 0,2$ atome Cl^* à 271 ± 10 pm du platine. Dans le deuxième cas cela représente $0,5 \pm 0,3$ atome Sn à 262 ± 10 pm, compatible avec une distance Pt-Sn de 259 pm dans le complexe $\text{Pt}(\text{Cl})(\text{SnCl}_3)(\text{PPh}_3)_2$. Notons qu'avant addition de SnCl_2 , l'épaulement se simulait avec $0,2 \pm 0,2$ Cl^* à 264 ± 5 pm. Il apparaît donc que le contact avec SnCl_2 affecte significativement la coordination du platine dans le cas de l'échantillon Pt-Sn@PMOS-19. Cependant, il est difficile de trancher entre la formation d'une liaison Pt-Sn ou d'un pont $\text{Pt}-\text{Cl}^*-\text{SnCl}_2$, seule la meilleure qualité de la simulation favorise l'hypothèse du pont.

4.5.3 Etude EXAFS des matériaux platine-étain au seuil K de l'étain

L'enjeu de cette partie est de comprendre ce qu'il advient de l'étain puisque celui-ci ne se lie pas ou que partiellement au platine comme le montre l'étude précédente au seuil du platine. L'ensemble des données des simulations les plus significatives pour les catalyseurs Pt-Sn@PMOS-19, Pt-Sn@PMOS-16, Pt-Sn@SBA15 est rassemblé dans le tableau 4. 22 et montré dans la figure 4. 23.

Tableau 4. 21 : paramètres de simulation EXAFS au seuil du platine des matériaux hybrides après réaction stœchiométrique avec SnCl_2

calcul N°	Matériau hybride	paire abs-diff ^b	DRX		Paramètres de simulation EXAFS ^a					
			N	R (Å)	N	R (Å)	$\sigma^2(\text{Å}^2)$	ΔE_0 (eV)	ν	χ_v^2
6	Pt-Sn@PMOS-19	Pt-P&Cl	4-x	229,97	$3,6 \pm 0,2$	$228,5 \pm 0,7$	98 ± 14	7,7	7	0,50
		Pt-Cl*	x	240-270	0,4	271 ± 10	90			
8	Pt-Sn@PMOS-19	Pt-P&Cl	4-x	229,97	$3,5 \pm 0,3$	$228,3 \pm 0,7$	99 ± 15	7,7	7	0,82
		Pt-Sn	x	259	0,5	263 ± 10	99			
14	Pt-Sn@PMOS-16	Pt-P&Cl	4-x	229,97	$3,7 \pm 0,2$	$229,5 \pm 0,5$	85 ± 9	7,7	7	0,48
		Pt-Cl*	x	240-270	0,3	262 ± 7	85			
16	Pt-Sn@PMOS-16	Pt-P&Cl	4-x	229,97	$3,7 \pm 0,3$	$229,5 \pm 0,5$	85 ± 9	7,7	7	0,48
		Pt-Sn	x	259	0,3	262 ± 7	85			
19	Pt-Sn@SBA15	Pt-P&Cl	4-x	230,1	$3,9 \pm 0,1$	$229,3 \pm 0,7$	91 ± 10	7,7	6	0,37
		Pt-Cl*	x	240-270	$0,1 \pm 0,1$	262 ± 10	91			
21	Pt-Sn@SBA15	Pt-O	2	196-210	$1,0 \pm 0,1$	$200,6 \pm 0,6$	42 ± 4	7,7	5	0,72
	après évolution	Pt-P&Cl	2	230,1	$2,7 \pm 0,1$	$231,0 \pm 0,2$	42			
	sous faisceau	Pt-Cl*			0,2	262 ± 2	42			

a. zone de simulation $k = 3,0 - 14,44 \text{ Å}^{-1}$ et filtre FT 1,20-2,64 Å, $N_{\text{ind}} = 11$, pondération en k^1 , niveau de bruit $\epsilon = 0,01$, pas de signal significatif au-dessus de 2,64 Å. Autres paramètres donnés au tableau 4. 20 ;

b. absorbeur-diffuseur (Pt-X, X = P, Cl, Sn et/ou O)

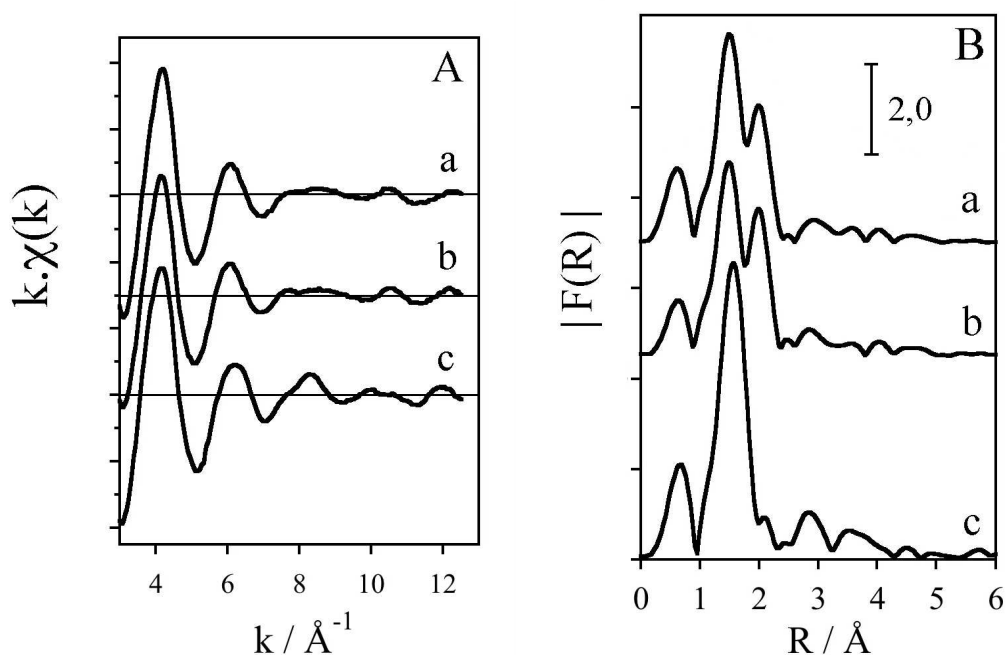


Figure 4. 23 : spectres EXAFS (A) au seuil K de l'étain et module de la transformée de Fourier (B). a : Pt-Sn@PMOS-19, b : Pt-Sn@PMOS-16, c : Pt-Sn@SBA15.

4.5.3.1 Pt-Sn@PMOS-19

Le signal EXAFS de cet échantillon est très différent de celui de SnCl_2 , qui présente un seul pic large vers 205 pm en transformée de Fourier dont la simulation se fait avec une seule distance vers 255 pm (tableau 3.5 au chapitre 3). En effet, il y a maintenant deux pics l'un vers 150 pm, le plus intense, et l'autre vers 198 pm, un peu moins intense (figure 4. 23). Cela suggère l'apparition de courtes distances attribuables à de l'oxygène et des atomes de chlore vers 230 pm. La simulation avec recherche des nombres de coordination pour chacun des types d'atomes est possible et conduit à une qualité satisfaisante ($\chi_v^2 = 0,91$, calcul 4 du tableau B.13 en annexe B). Le nombre d'atomes d'oxygène est de $4,1 \pm 0,1$ situé à $201,5 \pm 0,5$ pm et $1,5 \pm 0,9$ Cl à $236,9 \pm 0,6$ pm. Cette simulation confirme la présence d'oxygène en grand nombre mais aussi d'atomes de chlore à une distance plus courte que dans le solide SnCl_2 . Si un voisin platine est ajouté, une simulation de qualité équivalente ($\chi_v^2 = 0,90$, calcul 5 du tableau 4. 22) est obtenue avec un nombre de $0,15 \pm$

0,3 et une distance de 250 ± 9 pm tout juste compatible avec la distance Sn-Pt mesurée par DRX. Dans l'hypothèse d'un pont Sn-Cl*-Pt, il s'avère que la simulation est de meilleure qualité $\chi_r = 0,76$ avec $0,4 \pm 0,5$ Cl* à 251 ± 10 pm. Cette valeur est à comparer avec la distance de 263 ± 10 pm pour la liaison hypothétique Pt-Cl de ce même pont (tableau 4. 21). Les autres paramètres de simulation sont très proches en ayant à peine moins d'atomes d'oxygène, ($3,8 \pm 0,5$).

Pour ce matériau, il est difficile de trancher en faveur de la création d'une liaison Pt-Sn vis-à-vis de la formation d'un pont Sn-Cl*-Pt. L'ajout d'un atome dans la zone 250-260 pm améliore toutefois la simulation, la précision sur les données reste très faible.

4.5.3.2 Pt-Sn@PMOS-16

Le signal EXAFS de cet échantillon est peu différent du précédent (figure 4. 23). Il présente aussi deux pics à la même place que pour l'échantillon précédent. La simulation se mène de la même manière et confirme la présence d'atomes d'oxygène (simulation complète en figure 4. 24). Il s'avère néanmoins que la troisième couche d'atome, Pt ou Cl* soit plus tangible. En effet, il semble dans cet échantillon qu'il y ait un peu moins d'oxygène (0,3 de moins) dans les deux hypothèses de simulation supposant soit un platine soit un chlore dans la zone 250-260 pm. Cette fois-ci la simulation semble indiquer de façon plus claire qu'il y ait nécessité de simuler soit $0,4 \pm 0,3$ atomes de platine à 253 ± 3 pm soit $0,4 \pm 0,2$ atomes de chlore à 257 ± 10 pm (tableau 4. 22). Les données sont plus précises aussi sur la distance et de ce fait une distance Sn-Pt aussi courte paraît moins probable qu'un atome de chlore du pont Sn-Cl*-Pt à 257 pm.

Pour une teneur plus faible de complexe de platine dans le PMOS, l'étude EXAFS mène à des conclusions très similaires quant aux atomes de chlore et d'oxygène dans le domaine de distance 200-240 pm. L'environnement reste riche en atomes d'oxygène (à peine moins que dans Pt-Sn@PMOS-19) et à une distance équivalente de 201 pm. Il y a toujours environ deux voisins chlore à la même distance de 237 pm.

Pour ce matériau, la différence provient de la zone 250-260 pm qui est plus significative et suggère plus fortement la présence d'un pont Sn-Cl*-Pt qu'une insertion avec création d'un lien direct Sn-Pt. La partie pontant ne compte que pour $0,4 \pm 0,2$ Cl. L'étude de cet

échantillon suggère comme au seuil du platine qu'une partie de l'étain seulement interagit avec le centre de platine inséré dans les murs du matériau de type PMOS.

4.5.3.3 Pt-Sn@SBA15

Cet échantillon a un signal EXAFS encore plus marqué par la présence d'atomes d'oxygène avec un pic à 155 pm dominant et un pic à 198 pm réduit à un épaulement (figure 4. 24). Il y a maintenant des signaux évidents dans le domaine 270- 300 pm, c'est à dire dans une région plus rapprochée que 400 pm correspondant au premier pic de diffusion multiple. Cependant, par filtration, il est possible de réaliser une simulation sur le premier pic et son épaulement dans les conditions précédentes. Il y a alors en moyenne $5,2 \pm 0,5$ atomes d'oxygène autour de l'étain et plus que 0,8 atomes de chlore à courte distance (calcul 8, tableau B.15 de l'annexe B). En incluant la région plus lointaine entre 270 et 300 pm dans la simulation (calcul 12 reporté au tableau 4. 22), le même résultat est obtenu pour la première sphère mais cette nouvelle région du spectre se simule raisonnablement avec $1,7 \pm 0,2$ atomes de silicium à une distance de 328 ± 3 pm. Cette valeur est tout à fait compatible avec les données de la littérature pour un pont Sn-O-Si dans des composés *siloxanato* de l'étain (IV) ($d_{\text{Sn-Si}}$: 3,31 à 3,32 Å, avec Sn-O-Si = 131° et $d_{\text{Sn-O}}$: 2,04-2,05 Å pour les composés [(THF)₂Li]₂-μ-[Cl₂Sn(O(SiPh₂O)₂)]₂ et THF₂Sn[(OSiPh₂)₃O]₂ [12]) ou de l'étain (II) ($d_{\text{Sn-Si}}$: 3,24 à 3,50 Å, avec Sn-O-Si = 149-155° et $d_{\text{Sn-O}}$ = 1,95-1,97 Å [13]). La contribution de la diffusion multiple a été vérifiée, elle est inférieure à 10% car l'angle est environ de 130 °. Le calcul de diffusion simple est celui retenu dans le calcul affiché. Rapporté au nombre d'atomes d'oxygène, cela pourrait correspondre à une espèce de type SnO_{6-n}(SiO)_n avec n = 2.

En conclusion, l'échantillon Pt-Sn@SBA15 présente les caractéristiques les plus marquées de la transformation du chlorure d'étain (II). La coordination moyenne de cet élément est constituée de 5 atomes d'oxygène et d'un résidu de 0,7 atomes de chlore. Par comparaison avec les 2 autres catalyseurs de type PMOS, il est légitime de penser qu'il ne s'agit pas d'une seule et même espèce mais du mélange d'au moins une espèce plus riche en atomes d'oxygène et d'une autre plus riche en atomes de chlore et qui serait en interaction avec le complexe de platine.

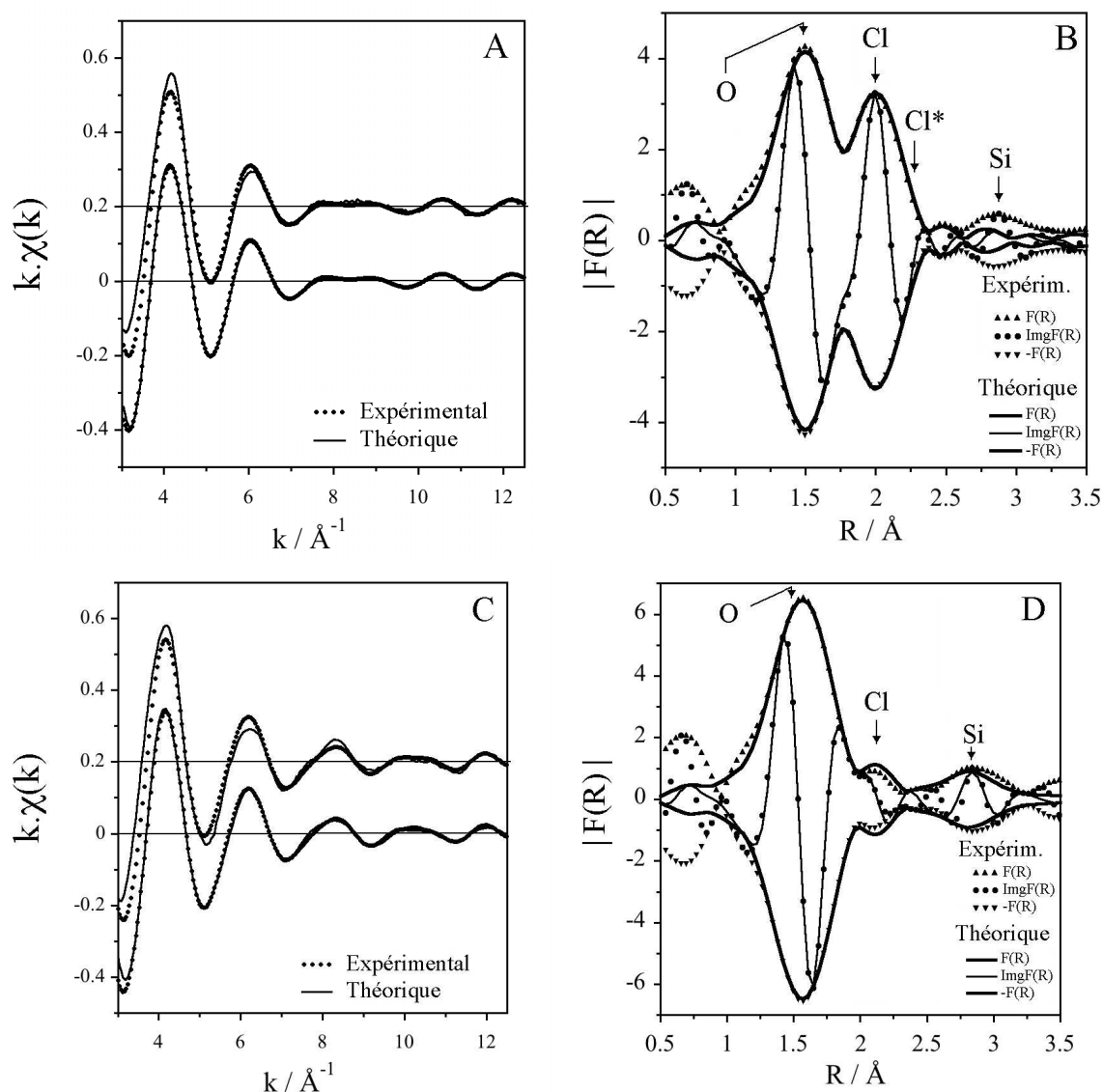


Figure 4. 24 : comparaison des spectres expérimentaux et simulés des signaux EXAFS, filtres et transformées de Fourier correspondantes au seuil K de l'étain. A et B : matériau Pt-Sn@PMOS-16 ; C et D : matériau Pt-Sn@SBA15. A et C, filtre expérimental (●) et simulation (—), et décalé de +0,2, filtre expérimental (●) et EXAFS total (—) ; B et D, parties réelles (▲ et ▼) et parties imaginaires (●) de la transformée de Fourier et simulations correspondantes (—).

4.5.3.4 Etude XANES de la position de seuil au seuil K de l'étain

Constatant une évolution de la coordination de l'étain suggérant la présence d'au moins deux espèces, il est légitime de penser qu'il y a une force motrice pour la coordination d'oxygène qui pourrait être l'oxydation. Il se trouve que la position du seuil dépend fortement du degré d'oxydation avec un déplacement d'une valeur communément admise de 1 eV pour 1 degré d'oxydation [14, 15]. C'est ce qui nous a poussé à examiner cette position (figure 4. 25). Le seuil K de l'étain qui se trouve vers 30 KeV est très large. Nous avons décidé de repérer la position du seuil à mi-hauteur du saut d'absorption caractérisé lors de l'extraction du signal EXAFS. Comme chaque mesure a été prise simultanément avec une référence d'étain métallique, les énergies ont été calibrées en prenant à zéro l'énergie correspondant à la moitié du saut de seuil pour le métal.

Il apparaît clairement que le seuil des matériaux se déplace vers les hautes énergies par rapport au chlorure d'étain anhydre et au complexe modèle $\text{Pt}(\text{Cl})(\text{SnCl}_3)(\text{PPh}_3)_2$. Parmi les matériaux, Pt-Sn@SBA15 a le seuil le plus déplacé. Il est possible de corréler le nombre de coordination du chlore et de l'oxygène à la position de l'énergie de seuil. Cette observation sera exploitée dans la discussion des résultats.

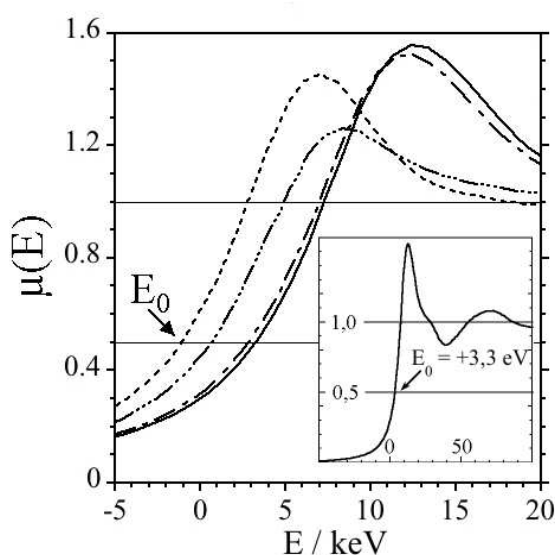


Figure 4. 25 : XANES au seuil K de l'étain: détail du saut de seuil normalisé avec en insert le seuil complet de Pt-Sn@SBA15. - - : SnCl_2 , - · · - : $\text{Pt}(\text{Cl})(\text{SnCl}_3)(\text{PPh}_3)_2$, - - - : Pt-Sn@PMOS-19 et — : Pt-Sn@SBA15.

Tableau 4. 22 : paramètres de simulation EXAFS au seuil de l'étain des matériaux hybrides après réaction stœchiométrique avec SnCl₂

calcul N°	Matériau	paire abs-diff ^b	DRX		Paramètres de simulation EXAFS ^a					
			N	R (pm)	N	R (pm)	$\sigma^2(\text{pm}^2)$	ΔE_0 (eV)	ν	χ_v^2
3	Pt-Sn@PMOS-19	Sn-O	-	-	$3,8 \pm 0,5$	$200,8 \pm 0,6$	49 ± 14	7,2	4	0,76
		Sn-Cl	3	235,2	$2,0 \pm 0,3$	235 ± 3	49			
		Sn-Cl*	-	240-270	$0,4 \pm 0,5$	251 ± 10	49			
5 ^c		Sn-O	-	-	$4,1 \pm 0,3$	$201,2 \pm 0,5$	57 ± 10	7,2	4	0,90
		Sn-Cl	3	235,2	$2,0 \pm 0,2$	$236,6 \pm 0,7$	57			
		Sn-Pt	1	259,1	$0,15 \pm 0,28$	250 ± 9	57			
6	Pt-Sn@PMOS-16	Sn-O	-	-	$3,5 \pm 0,3$	$201,3 \pm 0,5$	45 ± 11	7,2	4	0,59
		Sn-Cl	3	235,2	$2,1 \pm 0,2$	237 ± 1	45			
		Sn-Cl*	-	240-270	$0,4 \pm 0,2$	257 ± 6	45			
7		Sn-O	-	-	$3,8 \pm 0,3$	$201,6 \pm 0,5$	55 ± 9	7,2	3	0,69
		Sn-Cl	3	235,2	$2,2 \pm 0,2$	$237,1 \pm 0,6$	55			
		Sn-Pt	1	259,1	$0,4 \pm 0,3$	251 ± 4	55			
12 ^d	Pt-Sn@SBA15	Sn-O	-	-	$5,1 \pm 0,4$	$203,0 \pm 0,4$	57 ± 9	7,2	7	1,14
		Sn-Cl	3	235,2	$0,7 \pm 0,2$	237 ± 2	57			
		Sn-Si	-	331	1,7	328 ± 3	82 ± 59			

a. zone de simulation $k = 3,0 - 12,52 \text{ \AA}^{-1}$; pondération en k^2 , niveau de bruit $\epsilon < 0,08$, autres paramètres donnés au tableau 4. 20 ;

b. absorbeur-diffuseur (Sn-X, X = Pt, Cl et/ou O, Si) ;

c. simulation avec des atomes d'oxygène à courte distance, 2,01-2,02 Å et de chlore à courte distance, 2,37 Å, à comparer à 2,55 Å dans le SnCl₄ anhydre ;

d. Pas de voisin platine dans l'environnement de l'étain mais des atomes de silicium dont la distance à l'étain est similaire à celle des composés *siloxanato* de l'étain(IV) ou (II). Calcul de seconde sphère réalisé sans diffusion multiple car l'angle Si-O-Sn est inférieure à 135°.

4.5.4 Conclusion des études EXAFS

L'étude EXAFS du précurseur moléculaire $\text{PtCl}_2(\text{PPh}_2(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Si}(\text{OEt})_3)_2$ et des solides hybrides Pt@PMOS-16 , Pt@PMOS-19 et Pt@SBA15 amène à plusieurs constatations importantes dont certaines sont inattendues. En premier lieu, l'étude au seuil LIII du platine nous permet de montrer que l'environnement du platine reste équivalent après la synthèse des matériaux. Il y a en effet un environnement compatible avec deux atomes de phosphore et deux de chlore situés à une distance de 231 pm, en plein accord avec les composés moléculaires modèles $\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2$. Il s'avère cependant qu'il y a un petit épaulement dans la région de 240 pm qui se simule raisonnablement par la présence d'un chlore situé plus loin qu'attendu, à une distance compatible avec un pont Pt-Cl-Pt. Cependant le nombre de coordination rattaché à ce voisin chlore diminue dans les matériaux au point de ne plus être significatif. Il convient cependant d'en tenir compte d'autant que c'est dans cette gamme de distances que la formation ultérieure de la liaison platine-étain est attendue. Par ailleurs, les matériaux PMOS se distinguent de Pt@SBA15 par une très grande stabilité sous le faisceau de rayons X pendant plusieurs heures alors que, dès la fin de la première heure d'exposition, le Pt@SBA15 commence à se dégrader.

L'étude au seuil LIII du platine des matériaux hybrides issus de la réaction de SnCl_2 amène à une conclusion mitigée quant à l'interaction platine-étain. En effet, les changements du signal sont très faibles pour tous les échantillons étudiés ce qui suggère que s'il y a interaction elle ne concerne qu'une partie du platine. Par ailleurs, seul un échantillon montre un changement dans la zone 220-260 pm qui soit significative. Il s'agit du matériau Pt-Sn@PMOS-19 pour lequel il y aurait soit $0,5 \pm 0,3$ atome d'étain à 262 ± 10 pm, soit $0,4 \pm 0,2$ atome de chlore à 271 ± 10 pm du platine. Cela signifierait dans ce dernier cas que l'insertion n'a pas eu lieu mais que l'interaction s'arrête à la formation d'un pont Pt-Cl-Sn. Là encore l'instabilité sous faisceau du matériau de type SBA-15 est observée.

L'étude des catalyseurs Pt-Sn@PMOS-16 , Pt-Sn@PMOS-19 et Pt-Sn@SBA15 au seuil K de l'étain permet de mettre en évidence la formation de liaisons Sn-O de 201 pm de long en grand nombre tout en conservant un certain nombre de liaisons Sn-Cl de 235 à 237 pm de long. Dans cette série, il est aussi possible de simuler un chlore ou un platine dans un domaine de distance compris entre 250 et 260 pm. Cependant la distance Sn-Pt calculée à

251 pm est trop courte et ne correspond pas à la valeur trouvée pour la distance Pt-Sn au seuil du platine (262 pm). De plus, la qualité des simulations nous amène aussi à préférer un voisin chlore dans cette région, compatible avec l'existence d'un pont Sn-Cl-Pt. Ce dernier serait alors caractérisé par une distance Sn-Cl de 257 pm et une distance Cl-Pt de 262 pm. Dans l'échantillon Pt-Sn@SBA15 contenant le plus de liaisons Sn-O (environ cinq), il apparaît clairement une deuxième sphère de voisin de type silicium compatible avec des ponts Sn-O-Si et une distance Sn-Si de 328 pm.

L'étude du déplacement de l'énergie de seuil d'absorption E_0 suggère fortement la co-existence de deux espèces d'étain, l'un plus riche en oxygène et l'autre plus riche en chlore. La nature plus précise de ces espèces sera abordée dans la discussion en partie 4.7.

4.6 Réactivité catalytique des matériaux hybrides.

Comparaison avec la catalyse homogène.

Nous rapportons dans cette section l'évaluation des performances des matériaux hybrides précédemment obtenus utilisés comme catalyseurs dans la réaction d'hydrogénation du styrène en éthylbenzène. Comme nous l'avons vu au chapitre 2 (partie 2.2.2.2), cette réaction nécessite la présence d'un co-catalyseur sous la forme de chlorure d'étain(II). Celui-ci peut être préincorporé aux matériaux, ce qui fait l'objet de la partie 4.4. La réaction sera alors dite catalysée *ex situ*. Ou bien le co-catalyseur peut être ajouté au milieu réactionnel au moment de la préparation de celui-ci. La réaction sera alors dite catalysée *in situ*.

Nous évaluons également les performances catalytiques d'un système en phase homogène basé sur un complexe moléculaire analogue à celui se trouvant dans les solides, le dichlorobis(triphénylphosphine)platine(II). Ici aussi, l'introduction du co-catalyseur peut avoir lieu soit par la synthèse préalable du complexe d'insertion de SnCl_2 dans une liaison Pt-Cl (catalyse *ex situ*), tel que décrit au chapitre 3 (partie 3.3.1.2), soit par addition dans le milieu au moment de la préparation (catalyse *in situ*).

Cette section est organisée comme suit : une étude de catalyse homogène préalable est menée dans le but de définir des paramètres tels que la température, la pression et la quantité de co-catalyseur nécessaire pour permettre de suivre aisément le cours de la réaction d'hydrogénation. Lorsque ces conditions sont cernées et la répétabilité des conditions acquise, l'influence de quelques paramètres est évaluée : nature du système catalytique, quantité de co-catalyseur, concentration en catalyseur et présence de co-solvant.

Les matériaux hybrides peuvent alors être engagés en catalyse dans les conditions précédemment cernées. Il est possible de comparer les performances des nouveaux matériaux hybrides (PMOS) et le matériau hybride obtenu de manière classique (SBA-15). Pour le matériau Pt@SBA15, l'influence de la réaction de silylation finale est testée. Pour les matériaux PMOS, les influences de la charge en platine et de la durée de silylation

intermédiaire sont évaluées. Les activités catalytiques sont finalement confrontées à celles de l'espèce moléculaire analogue en phase homogène.

4.6.1 Etude préalable en phase homogène

Le suivi de la réaction se fait par analyse en chromatographie en phase gazeuse de prélèvements soutirés du milieu réactionnel placé dans un autoclave à chaud sous pression d'hydrogène (section 3.4 du chapitre 3). Nous cherchons donc une gamme de température et de pression qui permette de mesurer des conversions de styrène importantes (au moins 70%) en l'espace d'environ trois heures.

Les conditions sont extraites au départ des publications du groupe de Bailar (paragraphe 2.2.2.2.1 du chapitre 2). Les auteurs mettent en avant la nécessité d'utiliser un grand excès de co-catalyseur SnCl_2 (10 équivalents d'étain par rapport au platine), afin d'obtenir des activités suffisantes d'hydrogénation du styrène. Cependant nous avons vu dans le mécanisme de la réaction (paragraphe 2.2.2.2.2 du chapitre 2) qu'un seul équivalent devrait être suffisant pour produire l'espèce catalytique vraie. C'est pourquoi nous allons également évaluer l'influence de l'excès d'étain.

4.6.1.1 Influence de la pression d'hydrogène

La figure 4. 26 montre l'influence de la pression d'hydrogène sur la conversion du styrène après trois heures de réaction. La température est maintenue à 80°C et le rapport molaire Sn / Pt est de 1. Le système catalytique est généré *in situ*.

Cette étude montre que la pression d'hydrogène a une influence positive sur l'hydrogénation catalytique du styrène. Nous constatons qu'une pression atmosphérique d'hydrogène n'est pas suffisante pour déclencher la réaction, et qu'au-delà d'une pression de 40 bar, la conversion du styrène n'augmente pas significativement.

Dans ces conditions, une pression de 40 bar permet d'obtenir environ 80% de conversion. Aussi choisissons-nous cette pression comme valeur standard.

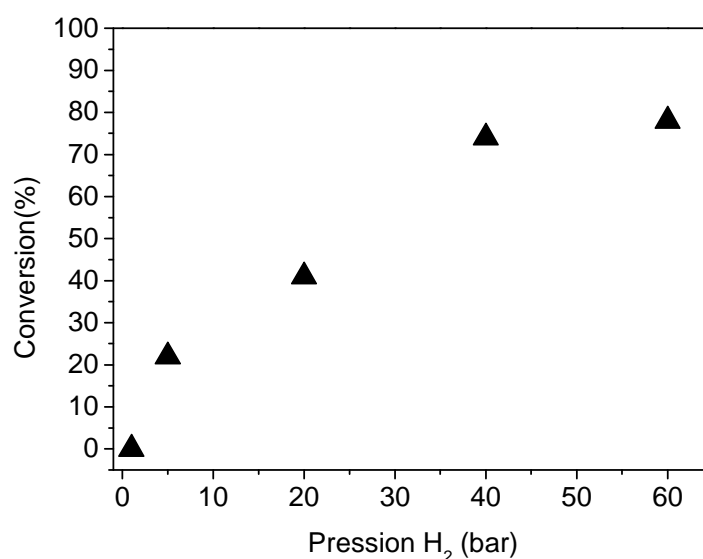


Figure 4. 26 : influence de la pression d'hydrogène sur l'activité catalytique homogène *in situ* : conversion après 180 minutes de réaction.

Conditions : Température : 80°C

Styrène : 800 mg / 50 ml

Rapports molaires : styrène / Pt = 500 ; Sn / Pt = 1

Co-solvant acétone : 1 ml

4.6.1.2 Influence de la température

La figure 4. 27 montre l'influence de la température sur la conversion du styrène après trois heures de réaction. La pression d'hydrogène est maintenue à 40 bar et le rapport molaire Sn / Pt est de 1. Le système catalytique est généré *in situ*.

Cette étude montre que la température a, comme la pression d'hydrogène, une influence positive sur l'hydrogénation catalytique du styrène. Des températures basses ne permettent pas d'atteindre plus de 25% de conversion après trois heures. De plus, nous n'avons pas augmenté la température au-delà de 80°C pour ne pas risquer la décomposition du dichlorométhane (chapitre 3, section 3.4.5). La conversion constatée à cette température est toutefois suffisante pour être mesurée aisément. Aussi choisissons-nous cette température comme valeur standard.

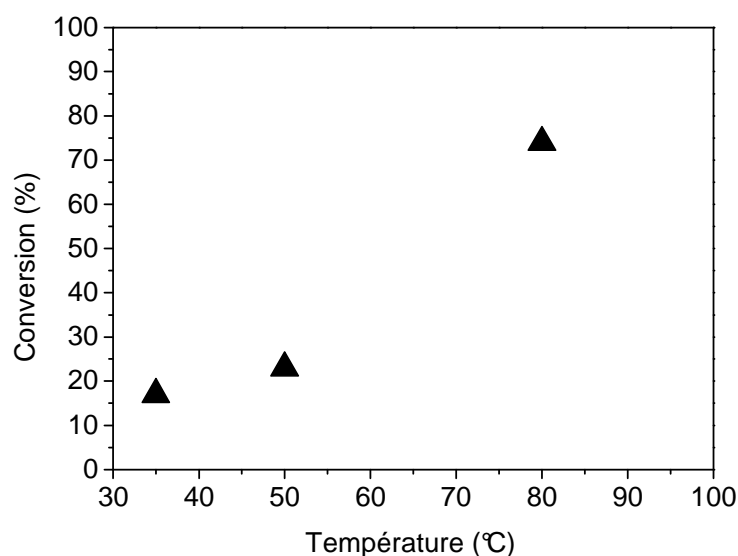


Figure 4. 27 : influence de la température sur l'activité catalytique homogène *in situ* : conversion après 180 minutes de réaction.

Conditions : Pression H₂ : 40 bar

Styrène : 800 mg / 50 ml

Rapports molaires : styrène / Pt = 500 ; Sn / Pt = 1

Co-solvant acétone : 1 ml

4.6.1.3 Influence de la quantité de co-catalyseur

La figure 4. 28 montre l'influence de la quantité de co-catalyseur sur la conversion du styrène après trois heures de réaction. La pression d'hydrogène est maintenue à 40 bar et la température à 80°C. Le système catalytique est ici aussi généré *in situ*.

Cette étude montre que la présence de co-catalyseur est nécessaire au fonctionnement de la réaction : aucune activité n'est observée en l'absence de celui-ci. De plus, les conversions observées pour des excès de 2 et 5 équivalents de chlorure d'étain sont proches de celle avec un équivalent. Un excès de 10 équivalents a en revanche un effet significativement négatif sur les performances de ce système. Bien que les conditions utilisées ici ne soient

pas tout à fait identiques, cette observation va à l'encontre de ce qui est décrit par Bailar *et al.*

Nous choisissons de travailler avec un seul équivalent comme valeur standard. Ceci permettra par la suite de comparer directement les activités catalytiques des systèmes *in situ* et *ex situ*, ces dernier comportant par nature un seul équivalent d'étain par platine. Nous étudierons par ailleurs plus en profondeur l'influence de l'excès de co-catalyseur au paragraphe 4.6.3.2.

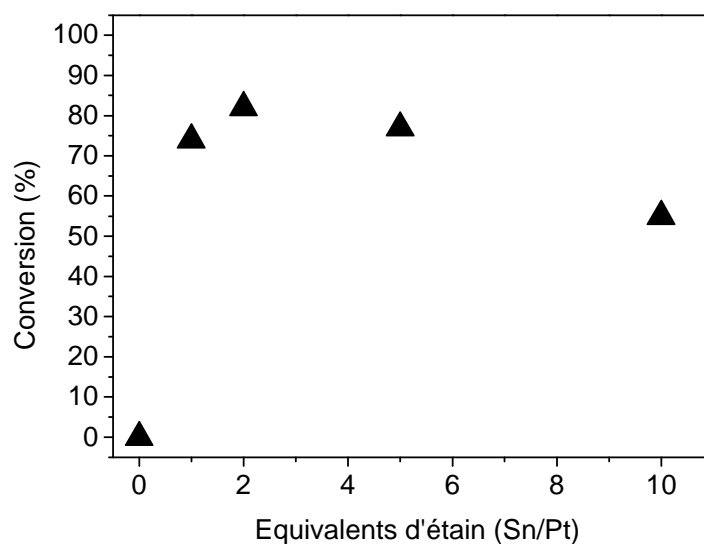


Figure 4. 28 : influence du rapport molaire Sn/Pt sur l'activité catalytique homogène *in situ* : conversion après 180 minutes de réaction.

Conditions : Pression H₂ : 40 bar ; Température : 80°C

Concentration en styrène : 800 mg / 50 ml

Rapport molaire : styrène / Pt = 500

Co-solvant acétone : variable entre 1 et 5 ml

4.6.2 Répétabilité des conditions standard de catalyse

L'objectif de cette courte étude est de vérifier si l'ensemble des conditions utilisées permet de répéter un test catalytique effectué dans des conditions identiques à l'intérieur de l'autoclave. Nous vérifions ainsi que lorsque les paramètres physico-chimiques du milieu réactionnel sont identiques, la manière dont nous manipulons est fiable.

La figure 4. 29 montre deux expériences effectuées dans des conditions identiques. Les résultats sont présentés sous la forme du suivi de la réaction catalytique.

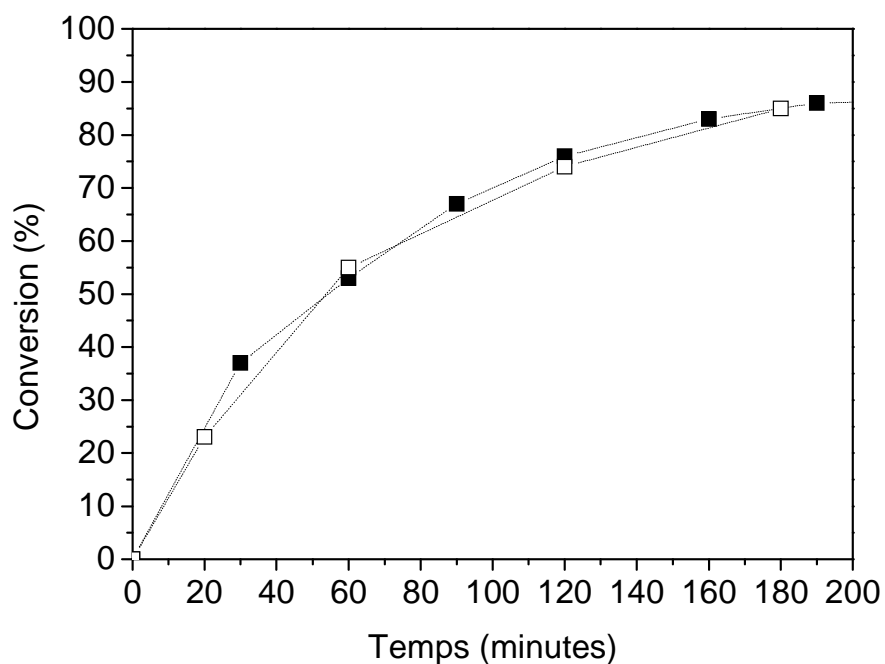


Figure 4. 29 : répétabilité des tests catalytiques homogènes *in situ*.

Conditions : Pression H_2 : 40 bar ; Température : 80°C

Concentration en styrène : 800 mg / 50 ml

Rapports molaires : styrène / Pt = 500 ; Sn / Pt = 1

Co-solvant acétone : 1 ml

Nous constatons que les courbes de suivi de réaction se superposent. Nous en concluons que nous contrôlons l'ensemble de la séquence de préparation, de conduite et de suivi de la réaction d'hydrogénation du styrène avec le matériel dont nous disposons. En particulier, il n'y a pas d'écart d'une expérience à l'autre concernant les prélèvements de milieu réactionnel et de dosage par chromatographie en phase gazeuse.

Il est alors possible de commencer l'étude de catalyse homogène.

4.6.3 Etude de l'influence de paramètres expérimentaux sur la catalyse homogène

L'objet de cette section est l'étude de l'influence de plusieurs paramètres sur l'hydrogénation catalytique du styrène en éthylbenzène par le système homogène basé sur le complexe $\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2$.

Nous commençons par examiner la nature du système, c'est-à-dire que lorsque tous les autres paramètres sont égaux, nous allons comparer la courbe de suivi de réaction catalysée *in situ* avec celle d'une réaction catalysée *ex situ*. Ensuite, nous ferons varier la quantité de co-catalyseur SnCl_2 sur les systèmes *in* et *ex situ*, via l'introduction d'excès de 5 et 10 équivalents d'étain par platine. L'influence de la concentration en platine sera ensuite évaluée, en travaillant avec un milieu réactionnel 10 fois plus dilué en platine. Enfin, l'effet de la présence d'acétone, co-solvant nécessairement présent pour introduire le co-catalyseur dans les expériences *in situ*, sera examiné.

4.6.3.1 Nature du système catalytique

La figure 4. 30 montre le suivi de réactions catalysées par les complexes moléculaires de platine formés *in situ* et *ex situ*. Les conditions réactionnelles employées correspondent aux conditions standard que nous avons déterminées précédemment, et récapitulées dans le chapitre 3, section 3.4.5. Elles sont rassemblées dans la légende de la figure.

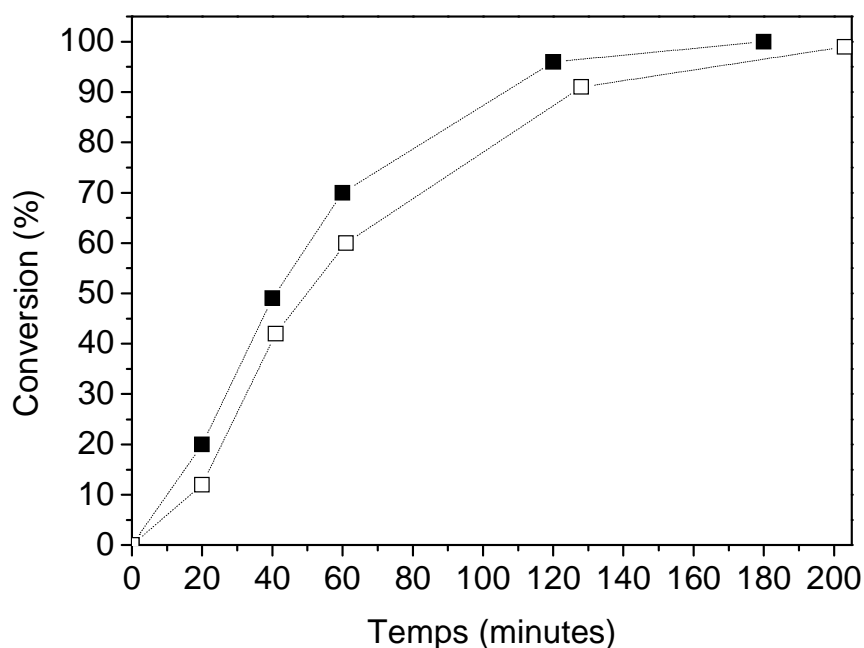


Figure 4. 30 : influence de la nature du catalyseur homogène sur l'activité catalytique. -□- : *cis* $\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2 + \text{SnCl}_2$ ajouté *in situ* ; -■- : $\text{Pt}(\text{Cl})(\text{SnCl}_3)(\text{PPh}_3)_2$ préformé *ex situ*.

Conditions : Pression H_2 : 40 bar ; Température : 80°C

Concentration en styrène : 800 mg / 50 ml

Rapports molaires : styrène / Pt = 500 ; Sn / Pt = 1

Co-solvant acétone : 5 ml

Nous constatons que les points de la courbe de l'expérience catalysée *in situ* se trouvent, à temps de réaction égaux, systématiquement en dessous de ceux de catalyse *ex situ*, et cet écart reste à peu près constant. Cela se passe comme si les deux réactions se déroulaient de manière identique, mais que l'expérience *in situ* a commencé « en retard ».

Afin de comparer quantitativement les deux expériences, nous avons rassemblé dans le tableau 4.23 qui suit les données de vitesse de réaction à 20 minutes ainsi que la conversion atteinte après trois heures de réaction.

Tableau 4. 23 : influence de la nature du catalyseur homogène sur l'activité catalytique.

Nature du catalyseur	V _{moy} entre 20 et 40 min.	Conversion à 180 min
	TOF (min ⁻¹)	%
PtCl ₂ (PPh ₃) ₂ + SnCl ₂ (<i>in situ</i>)	7,2	99
Pt(Cl)(SnCl) ₃ (PPh ₃) ₂ (<i>ex situ</i>)	7,3	100

Les vitesses de réaction sont exprimées sous la forme de TurnOver Frequency, c'est-à-dire en moles de styrène converties par moles de platine et par unité de temps, en considérant que la quantité de platine dans le système et le volume total de la réaction restent constants. Le système met 10 minutes environ après le début du décompte du temps pour se stabiliser à la température de 80°C (chapitre 3, paragraphe 3.4.5). Les vitesses observées entre 0 et 20 minutes de réaction dépendent donc de la montée en température du système en corrélation directe avec les phénomènes de transfert de chaleur relatifs à la conception de l'autoclave. Elles ne sont donc pas représentatives du système catalytique uniquement. La première mesure de vitesse se fera donc à 20 minutes de réaction. Comme la consommation des réactifs est faible au début et que nous pouvons supposer que le catalyseur est stable dans les premières minutes de réaction, nous considérons cette première mesure comme une bonne approximation de la vitesse initiale.

D'après le tableau les systèmes catalytiques *in situ* et *ex situ* fonctionnent de la même manière : un peu plus de 7 moles de styrène sont converties par minute et par moles de complexe de platine à 20 minutes du début de la réaction. Les conversions en éthylbenzène après 3 heures sont totales.

Dans la poursuite de l'étude, nous allons systématiquement évaluer l'influence des paramètres pour les deux systèmes catalytiques que nous venons de décrire.

4.6.3.2 Influence de la quantité de co-catalyseur SnCl₂.

Les figures suivantes comparent les conversions de styrène catalysées par le complexe de platine auquel nous adjoignons 1, 5 et 10 équivalents d'étain. La figure 4. 31 concerne le système *in situ* et la figure 4. 32 concerne le système *ex situ*. Les conditions de réaction sont standard, à l'exception bien sûr de la quantité de co-catalyseur.

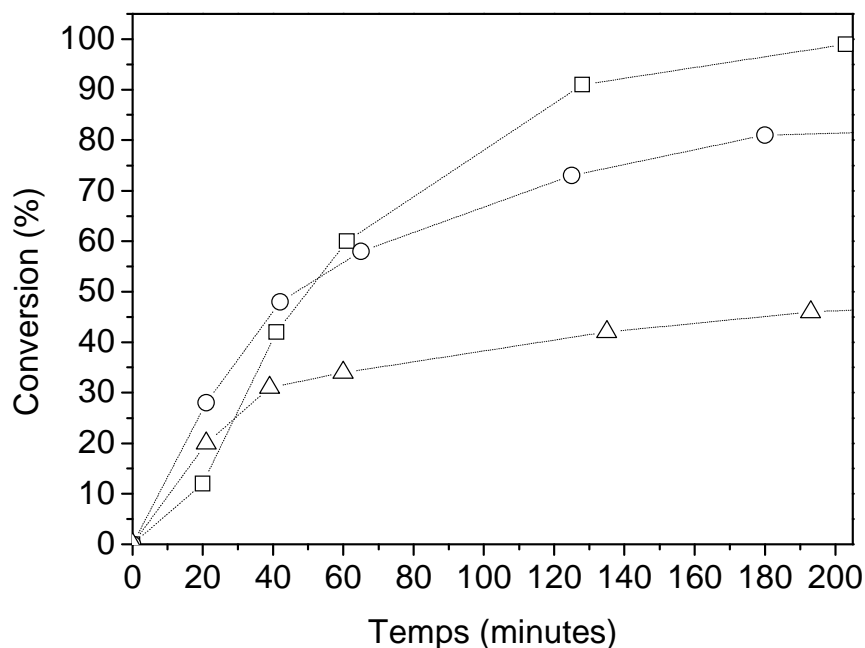


Figure 4. 31 : influence de la quantité de co-catalyseur ajouté sur l'activité catalytique du système *cis* $\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2 + \text{SnCl}_2$ généré *in situ*. Équivalents de SnCl_2 ajoutés : 1 (-□-), 5 (-○-) et 10 (-△-)

Conditions : Pression H_2 : 40 bar ; Température : 80°C

Concentration en styrène : 800 mg / 50 ml

Rapport molaire : styrène / Pt = 500

Co-solvant acétone : 5 ml

Nous observons des comportements similaires pour les deux systèmes catalytiques utilisés ici. Après 20 minutes de réaction, la conversion du styrène est plus élevée avec 5 et 10 équivalents d'étain qu'avec un seul. Après 60 minutes cependant, les réactions avec un équivalent continuent de convertir le réactif plus efficacement qu'en présence d'excès d'étain, en particulier avec un excès de 10 équivalents.

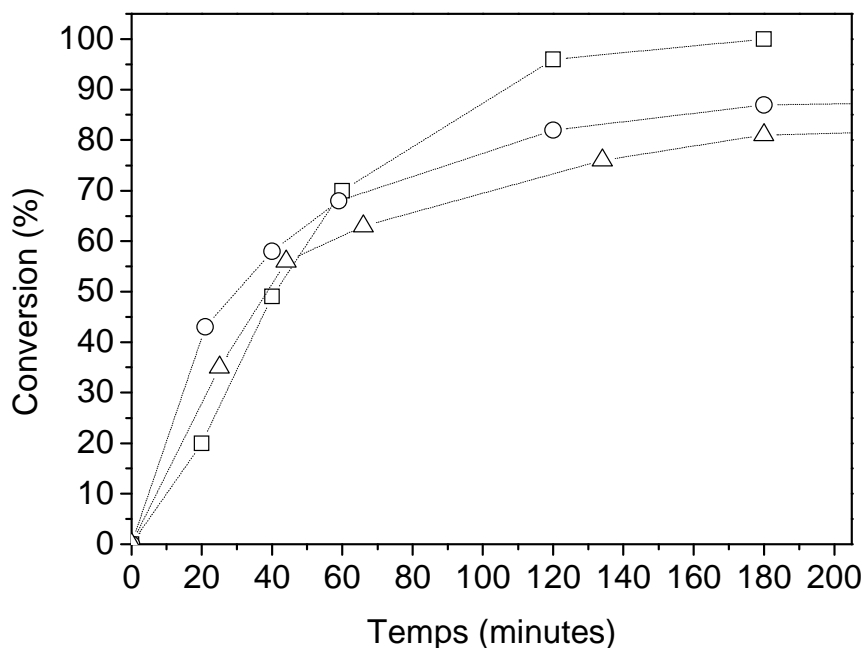


Figure 4. 32 : influence de la quantité de co-catalyseur ajouté sur l'activité catalytique du système $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{Cl})(\text{SnCl}_3)$ préformé *ex situ*. Équivalents de SnCl_2 totaux : 1 (-□-), 5 (-○-) et 10 (-△-)

Conditions : Pression H_2 : 40 bar ; Température : 80°C

Concentration en styrène : 800 mg / 50 ml

Rapport molaire : styrène / Pt = 500

Co-solvant acétone : 5 ml

De même que pour l'étude de la nature du système catalytique, nous avons rassemblé dans le tableau 4.24 les vitesses de réaction et les conversions atteintes après 3 heures de réaction. Figurent également dans ce tableau les conversions mesurées après un temps de réaction très grand. Les vitesses de réaction sont exprimées de la même manière et après avoir tenu compte des mêmes précautions que dans le paragraphe précédent.

Nous confirmons, aussi bien pour le système *in situ* que *ex situ*, que l'excès de chlorure d'étain a un effet négatif sur l'activité catalytique. En effet, les vitesses maximales de réaction sont 1,5 à 2 fois plus grandes avec un équivalent d'étain comparé à des excès de 5

ou 10. La même tendance est également mise en évidence dans les conversions à trois heures. Ceci est particulièrement vrai avec 10 équivalents pour la catalyse *in situ*.

Notons que lorsque la réaction est poursuivie très longtemps, des conversions comparables à celles obtenues avec un équivalent en 3 heures peuvent être atteintes avec 5 et 10 équivalents.

Tableau 4. 24 : influence de la quantité de co-catalyseur ajouté sur l'activité catalytique du système homogène

Nature du catalyseur	Rapport Sn/Pt	Sn ajouté équiv.	V _{moy} 20 à 40 min TOF (min ⁻¹)	Conversion à 180 min %	Conversion ultime (temps) %
PtCl ₂ (PPh ₃) ₂ + SnCl ₂ (<i>in situ</i>)	1	1	7,2	100	—
	5	5	4,8	81	96 (16h)
	10	10	3,1	45	77 (18h)
Pt(Cl)(SnCl) ₃ (PPh ₃) ₂ (<i>ex situ</i>)	1	0	7,3	100	—
	5	4	4,0	87	98 (22h)
	10	9	5,6	81	97 (18h)

4.6.3.3 Influence de la concentration en platine

Ici nous comparons l'effet de la dilution des complexes homogènes de platine sur les activités catalytiques. D'une expérience à l'autre, le styrène reste à la même concentration, tandis que le rapport molaire du réactif styrène sur le platine passe de 500 et 5000, soit une dilution de 10 fois.

La figure 4. 33 présente les résultats des deux expériences catalysées par le système généré *in situ* et la figure 4. 34 est dédiée aux manipulations de catalyse *ex situ*.

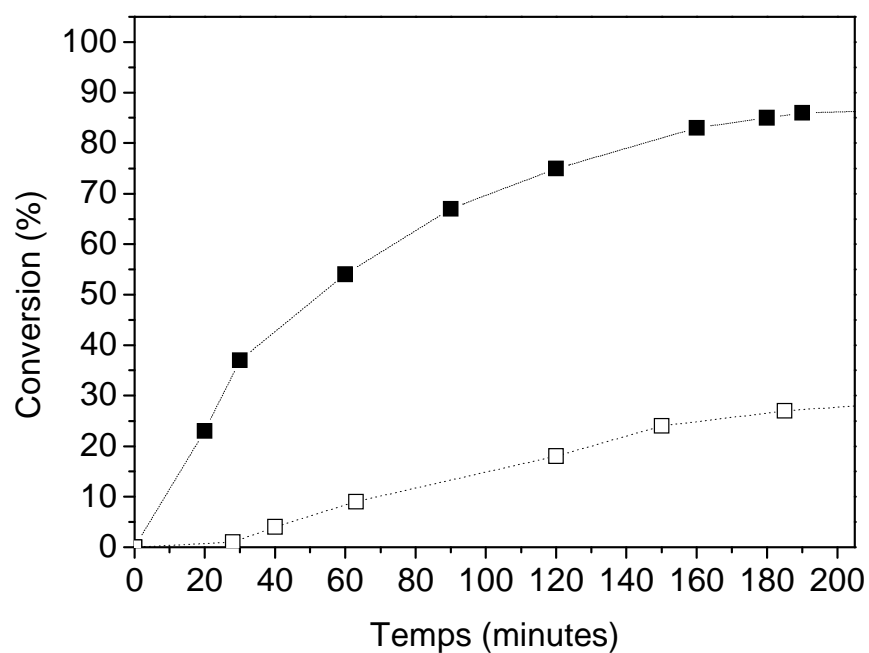


Figure 4. 33 : influence de la concentration en platine sur l'activité catalytique du système *cis* PtCl₂(PPh₃)₂ + SnCl₂ généré *in situ*. Rapports molaires styrène / Pt : 500 (-■-) et 5000 (-□-)

Conditions : Pression H₂ : 40 bar ; Température : 80°C

Styrène : 800 mg / 50 ml

Rapport molaire Sn / Pt = 1

Co-solvant acétone : 1 ml (-■-) et 0,01 ml (-□-)

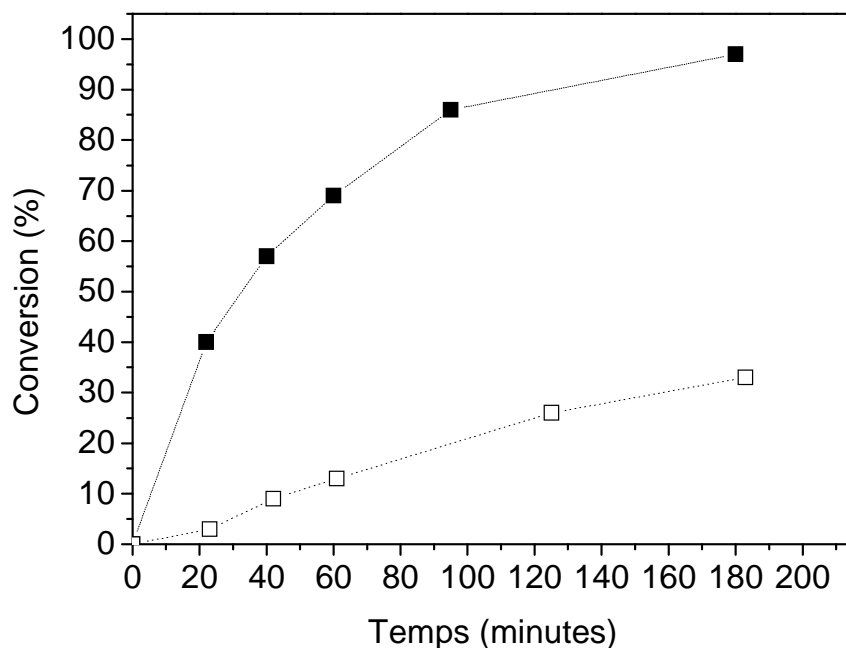


Figure 4. 34 : influence de la concentration en platine sur l'activité catalytique du système $\text{Pt}(\text{Cl})(\text{SnCl}_3)(\text{PPh}_3)_2$ préformé *ex situ*. Rapports molaires styrène / Pt : 500 (-■-) et 5000 (-□-)

Conditions : Pression H_2 : 40 bar ; Température : 80°C

Styrène : 800 mg / 50 ml

Rapport molaire Sn / Pt = 1

Sans co-solvant acétone

Conformément à la tendance attendue, l'activité catalytique du système dilué est nettement inférieure à celle du système concentré. De même que précédemment, le tableau 4.25 récapitule les données de conversion et de vitesses moyennes entre 30 et 40 minutes.

Les valeurs de vitesse et de conversion après 3 heures de réaction confirment l'effet de la dilution du catalyseur sur son activité catalytique, et ceci, pour les systèmes *in situ* et *ex situ*. Concernant les conversions après 3 heures, les systèmes concentrés convertissent entre 85 et 95% environ du styrène tandis que les systèmes dilués convertissent autour de 30% du réactif. Notons cependant que lorsque nous laissons la réaction se dérouler comme

nous l'avons fait avec les tests *in situ*, de hautes conversions peuvent être obtenues avec le système dilué après environ 4 jours.

Tableau 4. 25 : influence de la concentration en Pt sur l'activité catalytique du système homogène.

Nature du catalyseur	Rapport styrène / Pt molaire	Volume de co-solvant ml	V _{moy} 30 à 40 min TOF (min ⁻¹)	Conversion à 180 min %	Conversion ultime (temps) %
PtCl ₂ (PPh ₃) ₂ + SnCl ₂ (<i>in situ</i>)	500	1	2,9	85	97 (14h)
	5000	0,01	0,13	27	77 (94h)
Pt(Cl)(SnCl) ₃ (PPh ₃) ₂ (<i>ex situ</i>)	500	0	4,8	97	
	5000	0	0,16	33	

Concernant les vitesses de réaction, nous remarquons que celles-ci ne sont pas exactement dix fois plus élevées pour un système dix fois plus concentré. Cependant il convient de tenir compte des incertitudes sur le calcul de la vitesse. Nous estimons en effet que l'incertitude absolue sur les conversions mesurées par chromatographie est de 1% (soit $\pm 0,5\%$ pour chaque mesure), et que celle mesurée sur le temps est de 0,5 minutes. Nous négligeons l'erreur sur la quantité de platine du milieu réactionnel. Ceci aboutit à une estimation de l'incertitude relative de 50% sur les vitesses dans les systèmes dilués et de 20% sur les vitesses des systèmes concentrés. A la lumière de cela, nous concluons que pour les deux systèmes les vitesses sont d'un ordre de grandeur plus rapide lorsque le platine est 10 fois plus concentré dans le milieu.

L'influence de la présence de co-solvant, dont les quantités sont différentes dans les expériences que nous venons de décrire, fait l'objet du prochain paragraphe.

4.6.3.4 Influence de la présence de co-solvant sur l'activité catalytique

Le co-solvant acétone est nécessairement présent dans le milieu réactionnel lorsque nous menons un test catalytique *in situ*. Le chlorure d'étain est en effet insoluble dans le

dichlorométhane dans les conditions ambiantes. L'acétone a donc été choisi car il est un bon solvant et il est totalement miscible avec le solvant principal. Il est donc intéressant de vérifier l'influence de sa présence dans le milieu réactionnel, même si celle-ci n'est pas toujours obligatoire, comme dans les tests *ex situ*.

Les figures suivantes examinent l'influence de la présence et de la quantité de co-solvant sur l'activité catalytique des systèmes homogènes *in situ* (figure 4. 35) et *ex situ* (figure 4. 36).

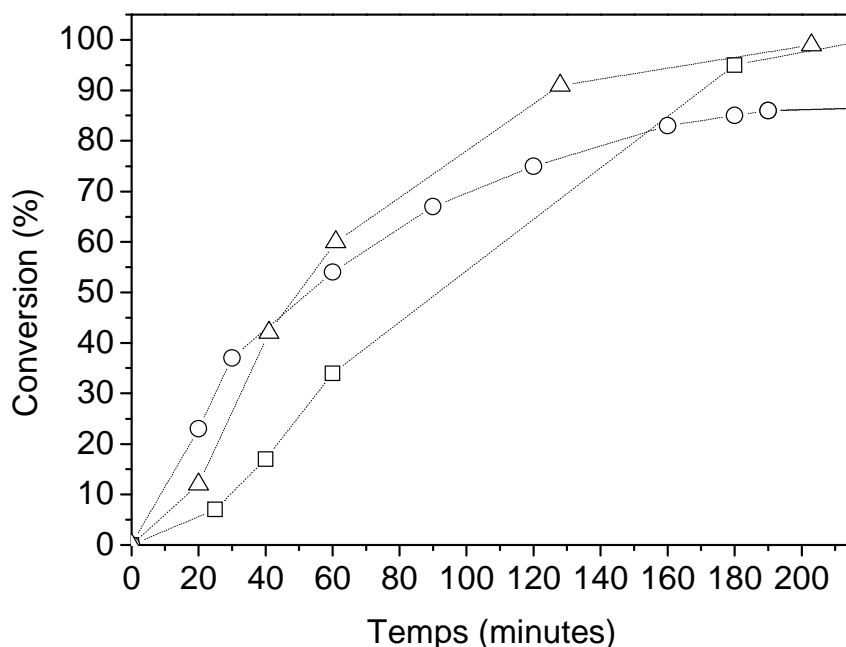


Figure 4. 35 : influence de la présence de co-solvant sur l'activité catalytique du système *cis* $\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2 + \text{SnCl}_2$ généré *in situ*. Volumes d'acétone : 0 ml (-□-), 1 ml (-○-) et 5 ml (-△-)

Conditions : Pression H_2 : 40 bar ; Température : 80°C

Concentration en styrène : 800 mg / 50 ml

Rapports molaires : styrène / Pt = 500 ; Sn / Pt = 1

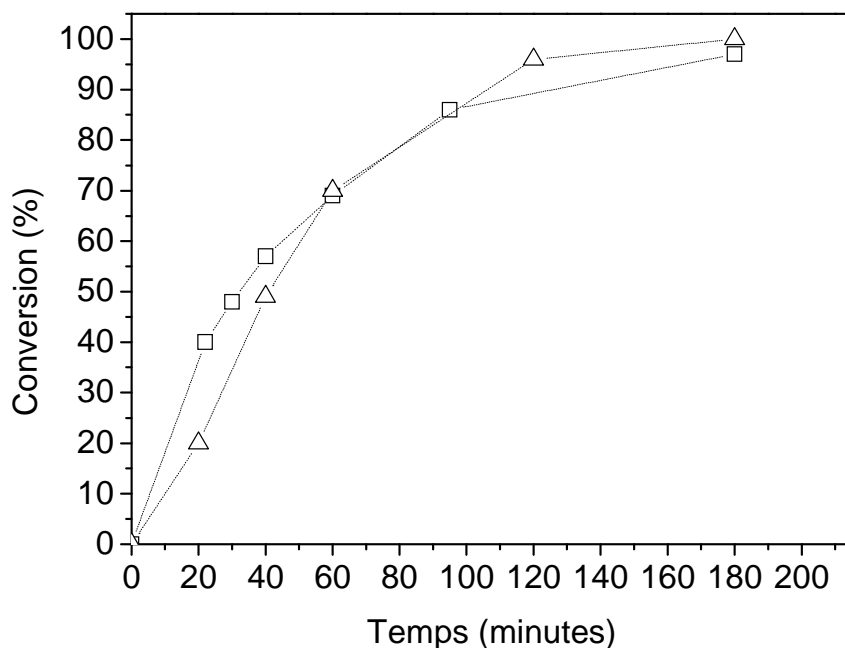


Figure 4. 36 : influence de la présence de co-solvant sur l'activité catalytique du système $\text{Pt}(\text{Cl})(\text{SnCl}_3)(\text{PPh}_3)_2$ préformé *ex situ*. Volumes d'acétone : 0 ml (-□-) et 5 ml (-△-)

Conditions : Pression H_2 : 40 bar ; Température : 80°C

Concentration en styrène : 800 mg / 50 ml

Rapports molaires : styrène / Pt = 500 ; Sn / Pt = 1

Nous constatons une influence de la présence et de la quantité de co-solvant sur la conversion du styrène dans les conditions que nous utilisons ici. Dans la figure 4. 35 rassemblant les tests *in situ*, en l'absence d'acétone, la réaction ne démarre que très lentement avant de finalement atteindre des conversions proches de 100% après 3 heures de réaction. Le sel d'étain est ajouté ici sous forme solide et il faut probablement un certain temps pour que celui-ci se solubilise à chaud dans le milieu et puisse former le complexe actif avec le composé de platine.

En présence d'acétone permettant de solubiliser le co-catalyseur, la réaction démarre plus vite. Nous observons que les conversions sont initialement plus rapides avec 1 ml, mais qu'après 60 minutes environ, c'est le système avec 5 ml d'acétone qui prend le pas sur celui avec 1 ml. Cette constatation est à rapprocher avec celle faite avec le système *ex situ*

(figure 4. 36) : là c'est le système sans acétone qui conduit à une conversion élevée plus rapidement. Après 60 minutes toutefois, le système comprenant 5 ml de co-solvant est aussi performant que celui sans acétone.

Dans le tableau 4. 26 sont rassemblées les données quantitatives déduites des courbes de suivi de réaction.

Tableau 4. 26 : influence de la présence de co-solvant sur l'activité catalytique du système homogène.

Nature du catalyseur	Volume de co-solvant	V _{moy} 20 à 30 min	Conversion à 180 min	Conversion ultime (temps)
	ml	TOF (min ⁻¹)	%	%
PtCl ₂ (PPh ₃) ₂ + SnCl ₂ (<i>in situ</i>)	0	3,4	95	—
	1	7,1	85	97 (14h)
	5	7,2	98	—
Pt(Cl)(SnCl) ₃ (PPh ₃) ₂ (<i>ex situ</i>)	0	5,0	97	—
	5	5,5	100	—

La comparaison de la vitesse moyenne entre 20 et 30 minutes au sein d'un même système catalytique (*in situ* et *ex situ*), atteste qu'après s'être affranchi du temps de mise en température du système, la présence de peu ou de beaucoup d'acétone n'affecte pas significativement les vitesses de réaction. Après 20 minutes nous convertissons en effet environ 7 moles de styrène par minute et par mole de platine *in situ* et 5 dans le système *ex situ*.

La différence entre ces valeurs de vitesses provient du fait qu'avec le système *ex situ*, nous sommes en présence d'une concentration en styrène instantanée plus petite que dans les expériences *in situ*, après 20 minutes de réaction. Nous constatons par ailleurs que les conversions initiales sont plus élevées pour les systèmes *ex situ*, où le catalyseur bimétallique est déjà formé avant son introduction dans le milieu.

Notons enfin que dans tous les cas, les conversions observées sont très élevées après trois heures et que même si, comme pour le test *in situ* avec 1 ml de co-solvant, la conversion n'est pas quasi-totale en 180 minutes, la réaction continue de fonctionner.

4.6.3.5 Conclusion

Nous avons étudié dans cette section l'influence de plusieurs paramètres expérimentaux sur l'hydrogénation catalytique du styrène en éthylbenzène en utilisant un système homogène basé sur le complexe $\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2$.

La nature du système, c'est-à-dire une réaction catalysée *in situ* ou *ex situ*, ne change pas fondamentalement les vitesses maximales de réaction ou les conversions que nous pouvons observer. Nous avons seulement constaté que la catalyse *ex situ* permet un démarrage plus rapide de la réaction d'hydrogénation. Ce phénomène a été aussi constaté dans le reste de cette étude, où nous avons systématiquement soumis les deux systèmes à l'effet des autres paramètres.

Un excès de 5 ou 10 équivalents de co-catalyseur favorise l'activité catalytique dans les premières minutes de réaction mais semble avoir un effet négatif sur celle-ci par la suite : après une heure de réaction, les systèmes avec un seul équivalent d'étain par platine fonctionnent plus efficacement et permettent d'atteindre des conversions presque totales avant trois heures.

L'effet de la dilution de l'espèce catalytique dans le milieu a été testé en comparant des expériences menées avec 10 fois moins de complexe de platine que dans les conditions standard. Nous avons observé que les vitesses sont environ un ordre de grandeur moins élevées dans ce cas, mais que le système continue de catalyser la réaction si nous le laissons plusieurs jours.

Enfin, la présence d'acétone dans le milieu est nécessaire pour pouvoir rapidement former le système catalytique pour les tests *in situ*. Son absence ou sa présence en petite quantité favorise la conversion du styrène dans les premières minutes par rapport à l'utilisation de 5 ml (10% du volume total de solvant), mais à partir d'environ une heure de réaction, les conversions sont égales ou supérieures avec 5 ml.

4.6.4 Catalyse par les matériaux hybrides

L'objet de cette section est de tester les performances des matériaux hybrides synthétisés précédemment dans la même réaction d'hydrogénation du styrène en éthylbenzène. Le catalyseur – $\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ – que nous avons utilisé dans les études homogènes dont nous venons de discuter est en effet un analogue à celui – $\text{PtCl}_2[\text{PPh}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OEt})_3]_2$ – qui est immobilisé dans les matériaux hybrides.

Nous allons tout d'abord effectuer une vérification préalable pour savoir si le matériau sans platine considéré comme un blanc d'expérience (SBA-3mod) et un matériau contenant le complexe de platine peuvent montrer une activité catalytique sans co-catalyseur. Ceci permettra de confirmer comme pour les tests en phase homogène que la combinaison de platine et d'étain est nécessaire.

Nous comparerons ensuite les activités des nouveaux matériaux hybrides Pt@PMOS-16 et Pt@PMOS-19 à teneur variable en platine. Nous évaluerons l'influence des durées de silylation variables en comparant les activités de Pt@PMOS-19, Pt@PMOS-20 et Pt@PMOS-21.

Nous examinerons aussi l'influence de la silylation finale sur l'activité du matériau de référence Pt@SBA15, avant de finalement confronter les activités catalytiques de l'ensemble des matériaux avec celles des espèces homogènes.

4.6.4.1 Activité catalytique des matériaux en l'absence de platine ou d'étain

Nous avons testé dans les conditions standard mentionnées précédemment les activités catalytiques des matériaux SBA-3mod et Pt@PMOS-19. Rappelons que le premier est préparé sans complexe métallique et n'est donc constitué que de silice et de groupements organiques. Le deuxième est, quant à lui, un matériau hybride contenant le complexe de platine à la teneur en métal de 2,5% en masse. Pour ces deux tests, nous n'avons ajouté aucun co-catalyseur.

Le tableau 4. 27 rend compte de l'activité catalytique des matériaux sous forme de conversion après 3 heures et après plusieurs jours de réaction.

Nous constatons dans le cas de SBA-3mod qu'aucune activité n'a lieu en l'absence de platine. La structure simplement silicique du matériau ne permet donc pas la catalyse. En présence de complexe de platine mais en l'absence de co-catalyseur, une très faible activité est détectée, même si la réaction est laissée pendant près de trois jours.

Tableau 4. 27 : activité catalytique des matériaux sans ajout de SnCl_2 .

Matériau	Teneur en Pt % _{massique}	Conversion à 180 min %	Conversion ultime (temps) %
SBA-3mod	0	0	–
Pt@PMOS-19	2,5	2	18 (70h)

Nous concluons que la présence de chlorure d'étain est, à l'instar de la catalyse homogène, absolument indispensable.

4.6.4.2 Influence de la charge en platine des matériaux Pt@PMOS sur l'activité catalytique

Les figures suivantes comparent les activités des matériaux Pt@PMOS-16 et Pt@PMOS-19. Ces matériaux sont obtenus de la même manière et ne diffèrent que par leur teneur en platine. Les tests sont menés dans les conditions standard (rappelées en légende des figures) en veillant à ce que la concentration en platine dans le milieu reste constante. De ce fait, la quantité de matériau utilisée est environ deux fois plus importante pour Pt@PMOS-16 que pour Pt@PMOS-19.

La figure 4. 37 montre les courbes correspondant à un système catalytique formé *in situ* et la figure 4. 38 concerne les matériaux Pt-Sn@PMOS-16 et Pt-Sn@PMOS-19, la réaction est donc catalysée *ex situ*.

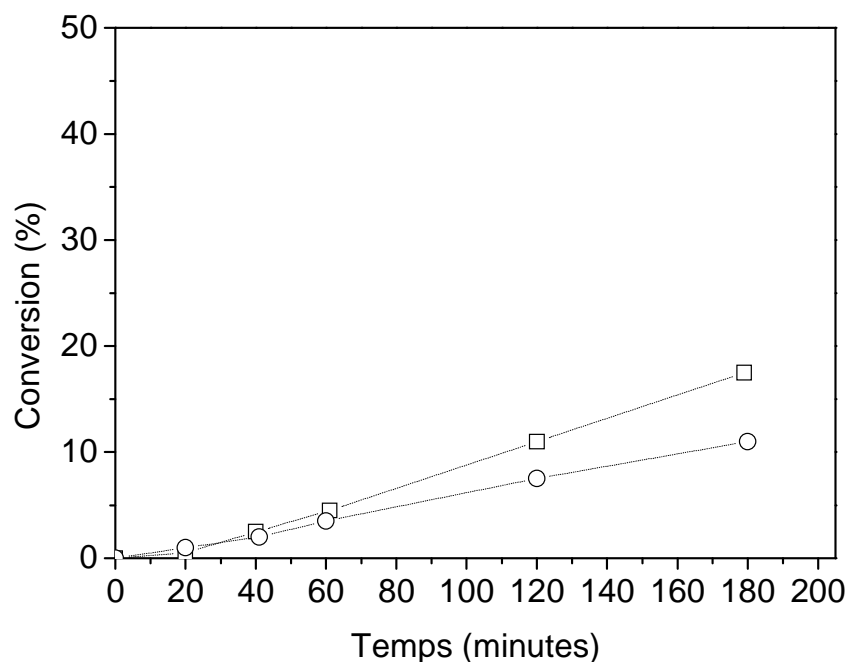


Figure 4. 37 : influence de la charge en platine des matériaux PMOS sur l'activité catalytique, à concentration en platine constante dans le milieu. Espèce catalytique générée *in situ*. -□- : Pt@PMOS-16 (Pt : 1,2%) et -○- : Pt@PMOS-19 (Pt : 2,5%)

Conditions : Pression H_2 : 40 bar ; Température : 80°C

Concentration en styrène : 500 mg / 50 ml

Rapports molaires : styrène / Pt = 500 ; Sn / Pt = 1

Co-solvant acétone : 5ml

Pour les deux systèmes catalytiques, nous constatons des activités allant de 10 à 20% de conversion de styrène en 180 minutes. De plus, pour le système *ex situ*, les courbes pour les deux solides se superposent, tandis que pour le système *in situ*, la conversion finale du matériau Pt@PMOS-19 est sensiblement moins élevée que pour Pt@PMOS-16.

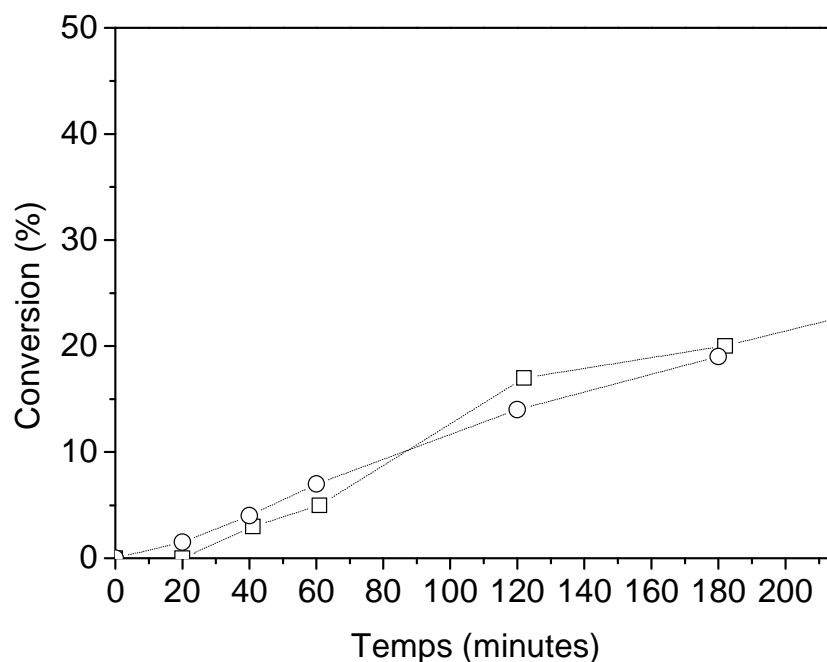


Figure 4. 38 : influence de la charge en platine des matériaux PMOS sur l'activité catalytique, à concentration en platine constante dans le milieu. Espèce catalytique préformée *ex situ*. -□- : Pt-Sn@PMOS-16 (Pt : 1,1%) et -○- : Pt-Sn@PMOS-19 (Pt : 2,3%)

Conditions : Pression H_2 : 40 bar ; Température : 80°C

Concentration en styrène : 500 mg / 50 ml

Rapports molaires : styrène / Pt = 500 ; Sn / Pt = 1

Co-solvant acétone : 5ml

De même que pour les tests catalytiques en phase homogène, nous rapportons dans le tableau 4. 28 les données de vitesse de réaction et de conversion après 3 heures extraites des courbes de suivi. Nous exprimons les vitesses en fréquence de rotation (*turnover frequency*) après 20 minutes de réaction au moins, afin de s'affranchir des effets de mise en température et pression du système.

Nous observons peu de différences entre les activités catalytiques des matériaux, quel que soit le système catalytique utilisé. Les vitesses initiales de réaction sont faibles et ne semblent pas significativement différentes d'un matériau ou d'un système à l'autre (nous avons en effet estimé dans le paragraphe 4.6.3.3 que les incertitudes relatives sont de

l'ordre de 50% pour des conversions et des vitesses aussi faibles). Les conversion atteintes après trois heures sont identiques, à l'exception de la réaction catalysée *in situ* par Pt@PMOS-19.

Tableau 4. 28 : données d'activité catalytique : influence de la charge en platine des matériaux PMOS.

Matériau	Teneur en platine % masse	Système catalytique	V _{moy} 40 à 60 min TOF (min ⁻¹)	Conversion à 180 min %	Conversion ultime (temps) %
Pt@PMOS-16	1,2	<i>in situ</i>	0,5	17,5	–
Pt-Sn@PMOS-16	1,1	<i>ex situ</i>	0,5	20	76 (15h)
Pt@PMOS-19	2,5	<i>in situ</i>	0,4	11	–
Pt-Sn@PMOS-19	2,3	<i>ex situ</i>	0,8	19	–

Notons toutefois que le matériau Pt-Sn@PMOS-16 a été laissé dans le milieu réactionnel pendant une nuit et que le système continue à catalyser la réaction d'hydrogénation.

4.6.4.3 Influence du temps de stabilisation par silylation des matériaux Pt@PMOS.

Nous avons également synthétisé des matériaux de type PMOS ayant des teneurs en platine identiques mais qui se distinguent les uns des autres par la durée de silylation intermédiaire par Me₃SiCl. Nous avons caractérisé ces matériaux et vu qu'en termes de structure, texture et constitution, les trois matériaux ne diffèrent pas significativement.

La figure 4. 39 compare les activités des matériaux Pt@PMOS-19, Pt@PMOS-20 et Pt@PMOS-21. Rappelons qu'ils ont été soumis à des durées de réaction de silylation de 150, 90 et 120 minutes respectivement. Les conditions de réaction catalytique sont les conditions standard, avec formation *in situ* de l'espèce active.

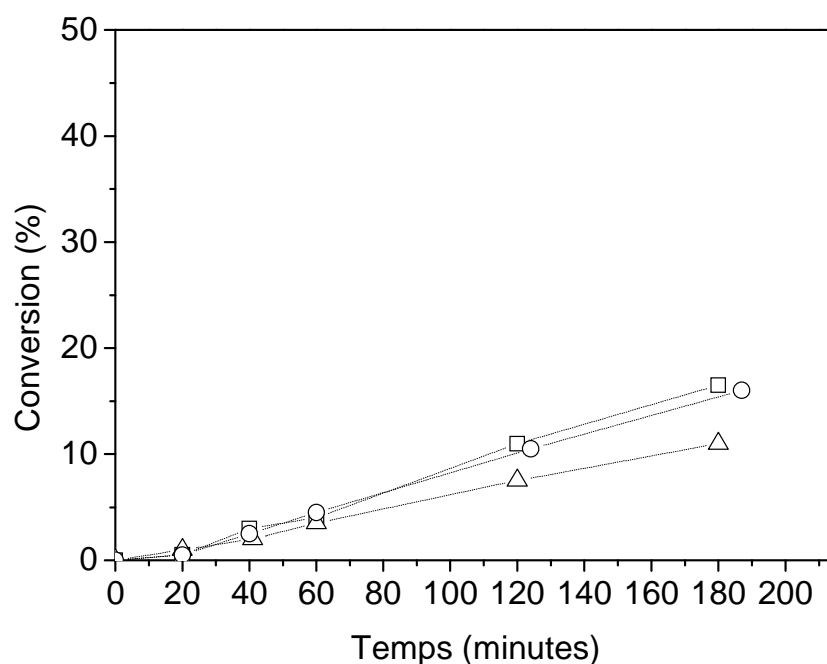


Figure 4. 39 : influence de la durée de silylation des matériaux PMOS sur l'activité catalytique. Système catalytique généré *in situ*. Durée de silylation : 90 minutes (-□-), 120minutes (-○-) et 150 minutes (-△-)

Conditions : Pression H_2 : 40 bar ; Température : 80°C

Concentration en styrène : 500 mg / 50 ml

Rapports molaires : styrène / Pt = 500 ; Sn / Pt = 1

Co-solvant acétone : 5ml

Nous observons comme au paragraphe précédent des conversions après 180 minutes comprises entre 10 et 20%. Les données de vitesse de réaction et de conversion sont rassemblées dans le tableau 4.29 afin de faciliter la comparaison.

Nous constatons qu'une durée de silylation intermédiaire variant de 90 à 150 minutes durant la synthèse ne semble pas avoir d'influence significative sur l'activité des matériaux finaux. Les vitesses mesurées à 40 minutes de réaction sont comparables et les conversions après 3 heures atteignent 16% pour les matériaux Pt@PMOS-20 et Pt@PMOS-21 et un peu moins (11%) pour le matériau Pt@PMOS-19.

Tableau 4. 29 : données d'activité catalytique : influence de la durée de silylation intermédiaire des matériaux PMOS à une teneur massique de 2% environ en platine.

Matériau	Teneur en Pt	Durée de silylation	V_{moy} 40 à 60 min	Conversion à 180 min
	% _{massique}	min	TOF (min^{-1})	%
Pt@PMOS-20	2,0	90	0,3	16,5
Pt@PMOS-21	2,1	120	0,5	16
Pt@PMOS-19	2,5	150	0,4	11

4.6.4.4 Influence de la silylation finale sur le matériau Pt@SBA15.

Le matériau hybride Pt@SBA15 a été préparé selon une méthode classique de fonctionnalisation post-synthétique de silice, différente de celle des nouveaux matériaux hybrides de type PMOS. La méthode consiste, à partir d'une silice mésoporeuse calcinée de type SBA-15, à greffer en surface les fonctions organométalliques puis dans une deuxième étape les groupes hydrophobes SiMe_3 .

Contrairement aux matériaux de type PMOS, il est ainsi possible de tester l'activité du solide de type SBA-15 obtenu après introduction des complexes de platine et avant la silylation dans la réaction d'hydrogénation du styrène. Dans la figure 4. 40, nous comparons par suivi de la réaction les performances des matériaux avant silylation, après la silylation et enfin après introduction du co-catalyseur par réaction stœchiométrique. En d'autres termes, nous évaluons une silice mésoporeuse SBA-15 greffée avec le complexe de platine puis le matériau Pt@SBA15, par catalyse en ajoutant SnCl_2 *in situ* et le matériau Pt-Sn@SBA15 (préparé *ex situ*), dans les conditions standard d'hydrogénation.

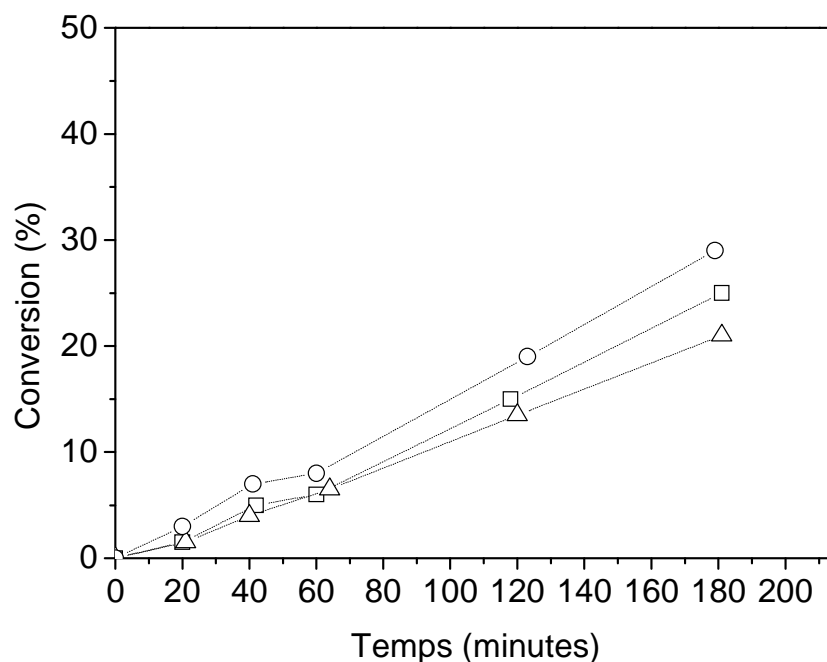


Figure 4. 40 : comparaison des activités catalytiques des matériaux de type SBA15. Pt@SBA15 + SnCl₂ ajouté *in situ* (-□-), Pt-Sn@SBA15 *ex situ* (-○-) et silice SBA-15 et complexe greffé, puis SnCl₂ ajouté *in situ* (-△-).

Conditions : Pression H₂ : 40 bar ; Température : 80°C

Concentration en styrène : 500 mg / 50 ml

Rapports molaires : styrène / Pt = 500 ; Sn / Pt = 1

Co-solvant acétone : 5ml

Le suivi des réactions menées dans des conditions identiques montre que les trois matériaux ne se distinguent pas clairement durant la première heure de réaction. Le système *ex situ* affiche toutefois des conversions un peu supérieures comparées aux deux systèmes *in situ*. Les conversions de styrène après trois heures se distinguent plus facilement : le système catalytique *ex situ* atteint une valeur de 29%, le système *in situ* après silylation 25% et enfin, le matériau avant silylation 21%.

La différence entre les deux systèmes catalytiques *in situ* et *ex situ* est à rapprocher avec celle déjà observée pour les matériaux PMOS ainsi que les complexes homogènes : les

espèces catalyseurs – co-catalyseur préformées atteignent des conversions supérieures plus rapidement que les espèces formées *in situ*.

4.6.4.5 Comparaison des activités catalytiques des systèmes homogènes et hétérogènes

Dans ce paragraphe, nous comparons les activités catalytiques des deux types de matériaux hybrides avec celles des complexes analogues de phase homogène. Pour cela nous avons choisi le matériau Pt@PMOS-19 car il se compare directement au matériau Pt@SBA15 en termes de teneur massique en platine (2% environ) – et de quantité de complexe incorporé – ainsi qu'en termes de constituants (silice, complexe métallique et groupes SiMe₃ hydrophobes).

Nous avons séparé les comparaisons selon la préparation du système catalytique : la figure 4. 41 confronte donc les systèmes *in situ*, tandis que la figure 4. 42 est dédiée aux systèmes *ex situ*. Les conditions de réactions sont standard.

L'observation des courbes de suivi de catalyse met en évidence des différences significatives entre les trois systèmes utilisés ici. Que la catalyse soit *in situ* ou *ex situ*, les systèmes homogènes sont plus actifs et atteignent des conversions bien supérieures comparées aux matériaux hybrides. Afin de mieux appréhender ces différences, nous avons rassemblé dans le tableau 4.30 les données numériques de vitesse de réaction et de conversion après 3 heures, extraites des courbes précédentes.

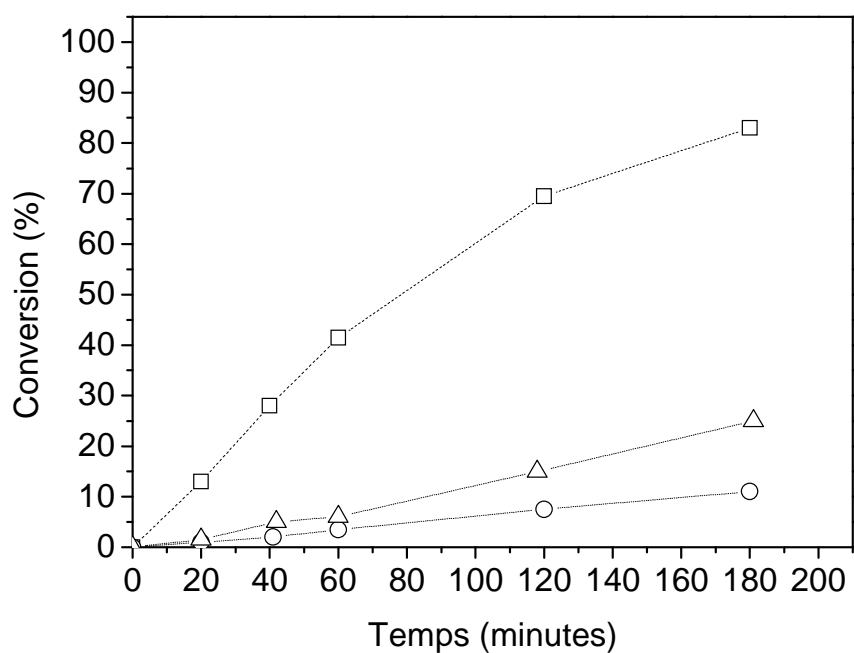


Figure 4. 41 : comparaison des activités catalytiques des systèmes homogènes et hétérogènes générés *in situ*. Complexes et matériaux : PtCl₂(PPh₃)₂ (-□-), Pt@PMOS-19 (-○-) et Pt@SBA15 (-△-)

Conditions : Pression H₂ : 40 bar ; Température : 80°C

Concentration en styrène : 500 mg / 50 ml

Rapports molaires : styrène / Pt = 500 ; Sn / Pt = 1

Co-solvant acétone : 5 ml

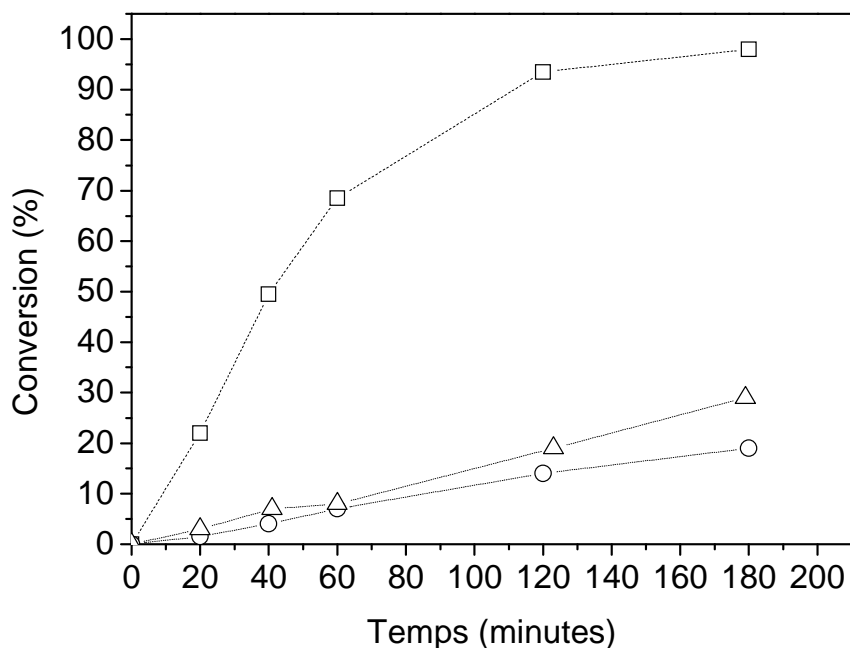


Figure 4. 42 : comparaison des activités catalytiques des systèmes homogènes et hétérogènes générés *ex situ*. Complexes et matériaux : Pt(Cl)(SnCl₃)(PPh₃)₂ (-□-), Pt-Sn@PMOS-19 (-○-) et Pt-Sn@SBA15 (-△-).

Conditions : voir figure 4.41

Concentration en styrène : 500 mg / 50ml

Rapports molaires : styrène / Pt = 500 ; Sn / Pt = 1

Co-solvant acétone : 5 ml

Les expériences ont été menées dans des conditions identiques, c'est-à-dire que les concentrations en réactifs et en platine sont les mêmes, quel que soit le solide hybride.

Si nous comparons les vitesses de réaction après 20 minutes, nous constatons que les vitesses dans les systèmes homogènes sont d'un ordre de grandeur plus grandes que pour les systèmes hétérogènes. Ces vitesses sont par ailleurs un peu supérieures pour les matériaux hybrides de type SBA15 par rapport aux matériaux PMOS.

Ces remarques sont confirmées par la comparaison des conversions après trois heures de réaction. Alors que les systèmes homogènes convertissent entre 80 et 100% du styrène en

éthylbenzène, 10 à 20% sont atteints avec les matériaux PMOS et 20 à 30% avec les solides SBA-15.

Tableau 4. 30 : comparaison des activités catalytiques des matériaux avec les complexes moléculaires analogues.

Nature du catalyseur	Teneur en platine % masse	Système catalytique	V _{moy} 20 à 40 min TOF (min ⁻¹)	Conversion à 180 min %
PtCl ₂ (PPh ₃) ₂ + SnCl ₂		<i>in situ</i>	3,8	83
Pt(Cl)(SnCl) ₃ (PPh ₃) ₂		<i>ex situ</i>	6,8	98
Pt@PMOS-19	2,5	<i>in situ</i>	0,2	11
	2,3	<i>ex situ</i>	0,6	19
Pt@SBA15	2,2	<i>in situ</i>	0,8	25
	2,2	<i>ex situ</i>	0,9	29

Notons enfin que si nous comparons les systèmes *in situ* et *ex situ*, nous retrouvons les tendances que nous avons déjà observées : les systèmes *ex-situ* déjà formés au départ de la réaction permettent d'atteindre des vitesses et des conversions plus élevées que les systèmes *in situ*.

4.6.4.6 Conclusion

Nous avons étudié dans cette section la capacité des matériaux hybrides synthétisés et caractérisés au cours de cette étude à se comporter comme des catalyseurs d'hydrogénation du styrène dans des conditions semblables aux études en phase homogène des sections 4.6.1, 4.6.2 et 4.6.3.

Une vérification préalable nous a permis de montrer qu'en l'absence de la combinaison de complexe de platine et de chlorure d'étain, les matériaux hybrides ne catalysent pas la réaction. Nous avons alors comparé les activités de deux matériaux PMOS identiques à l'exception de leurs teneurs en platine, et montré qu'à concentration égale en platine dans le milieu, leurs activités catalytiques étaient comparables. Nous avons ensuite comparé les

activités de trois matériaux PMOS identiques à l'exception de la durée de la réaction de silylation en cours de synthèse. Leurs activités catalytiques sont également très proches.

Pour les matériaux hybrides de référence de type SBA-15, nous avons examiné l'influence de deux étapes de synthèse : la silylation et la réaction stœchiométrique avec SnCl_2 . Les résultats montrent que les performances catalytiques s'améliorent sensiblement dans les deux cas.

Une amélioration de l'activité après la réaction stœchiométrique – c'est-à-dire en passant des systèmes *in situ* à *ex situ* – a par ailleurs été constatée pour tous les types matériaux de la même manière que dans les réactions en phase homogène.

Enfin, nous avons confronté les performances d'un matériau de type PMOS et d'un matériau de type SBA-15, tous deux à teneur équivalente en complexe de platine, avec celles des catalyseurs homogènes analogues. Ces derniers ont une activité fortement supérieure à celle des catalyseurs hétérogènes, et celle des solides de référence SBA-15 est légèrement supérieure à celle des nouveaux matériaux PMOS.

4.7 Discussion des résultats

4.7.1 Structure des matériaux hybrides

4.7.1.1 Incorporation du complexe de platine dans les murs des matériaux PMOS

Du point de vue structural et textural tout d'abord, la taille des pores, l'épaisseur des murs des matériaux, la surface spécifique ainsi que le volume poreux peuvent fournir des indications sur la localisation du complexe de platine. Nous observons pour la famille des matériaux de type PMOS que ni la taille des pores ni l'épaisseur des murs ne varient en fonction de la présence ou de la quantité de complexe (0 à 2,5% en masse de platine). Les diamètres mesurés sont de l'ordre de 2,4 nm et les épaisseurs de murs sont comprises entre 1,6 et 1,9 nm. Les surfaces spécifiques restent très élevées (environ 1000 m²/g) et les volumes poreux passent de 0,62 à 0,48 cm³/g avec une part croissante de complexe incorporé.

Pour la famille des matériaux de type SBA-15, ces caractéristiques sont nettement différentes. Certes, les tailles de pores et les volumes poreux sont bien sûr plus grands que pour les solides PMOS en accord avec l'utilisation de différents gabarits dans la synthèse. Lors de la réaction du support silicique SBA-15 calciné avec le complexe de platine, le diamètre des pores passe de 9,8 à 8,7 nm, le volume poreux diminue de 1,26 à 0,87 cm³/g, l'épaisseur des murs augmente de moitié en passant de 2 à 3 nm environ et la surface spécifique décroît de 1000 à 550 m²/g environ. Ces évolutions sont cohérentes avec un encombrement des pores par des éléments occupant une partie du volume poreux et venant se situer sur les murs, ce qui en augmente l'épaisseur apparente et diminue le diamètre apparent des pores. Ces conclusions sont cohérentes avec les nombreuses données rapportées dans la littérature pour cette méthode de fonctionnalisation des silices mésostructurées, dont quelques exemples figurent dans la référence [16].

Ces effets devraient être d'autant plus marqués que le diamètre poreux est petit. Or, dans les matériaux de type PMOS ils ne sont pas constatés et cela est cohérent avec une

localisation du complexe au sein des murs ne conduisant pas aux mêmes chutes de diamètre des pores, de volume et des surfaces spécifiques. Nos résultats sont comparables avec ceux de Dufaud *et al* dans le cas des complexes de rhodium – phosphine incorporés dans les murs [17].

Logiquement cette incorporation du complexe doit affecter la stabilité thermique des matériaux. C'est ce que nous avons recherché à illustrer par l'étude de thermogravimétrie. La figure 4. 43 permet de focaliser notre attention sur les différents profils de décomposition thermique en comparant les dérivées des courbes thermogravimétriques entre 200 et 650°C qui montrent les différentes zones de température dans lesquelles ont lieu les pertes de masse.

En observant la courbe dérivée pour le matériau Pt@SBA15 (figure 4. 43, b), la perte de masse se concentre entre 200 et 500°C, avec un maximum vers 350°C et un pic composite vers 440°C. Ce profil est très similaire à celui du complexe pur (figure 4. 43, c). Notons par ailleurs que les pertes de masse correspondantes entre 200 et 390°C sont proches, avec respectivement 72 et 79% du total pour le complexe pur et le matériau Pt@SBA15. Ces similarités nous amènent à penser que le complexe de platine se trouve dans un état très proche du complexe moléculaire libre lorsqu'il est immobilisé dans le matériau de type SBA-15.

Dans le matériau Pt@PMOS-19 (figure 4. 43, a) le profil de perte de masse est très différent. Dans celui-ci, la décomposition des groupes organiques s'étend au-delà de 500°C et persiste jusqu'à 630°C. Les pics de désorption sont plus larges et ne sont pas situés aux mêmes températures que ceux observés pour le complexe libre ou supporté sur la silice SBA-15.

Des études ont mis en évidence que pour des organosilicates mésoporeux périodiques dont le tensioactif – gabarit a été extrait chimiquement, les pertes de masse entre 200 et 350°C sont dues à un restant de tensioactif mal retiré [18, 19]. Les quantités impliquées sont en général de 2%. Ceci pourrait correspondre aux pics larges entre 200 et 320°C environ des matériaux PMOS sur la figure 4.5, pour lesquels cette gamme de température et les pertes de masse correspondent à ces données publiées. Par ailleurs, pour la gamme entre 320 et 630°C, nous ne retrouvons pas un profil de décomposition qui serait la simple superposition de celui du complexe libre et des groupes SiMe₃ en l'absence de complexe,

donné par le matériau SBA-3mod (pic fin situé à 400°C, voir figure 4.5). Comme nous l'avons souligné au paragraphe 4.2.2.1, il n'est cependant pas possible d'attribuer distinctement les trois pics à la décomposition du complexe et des groupes SiMe_3 .

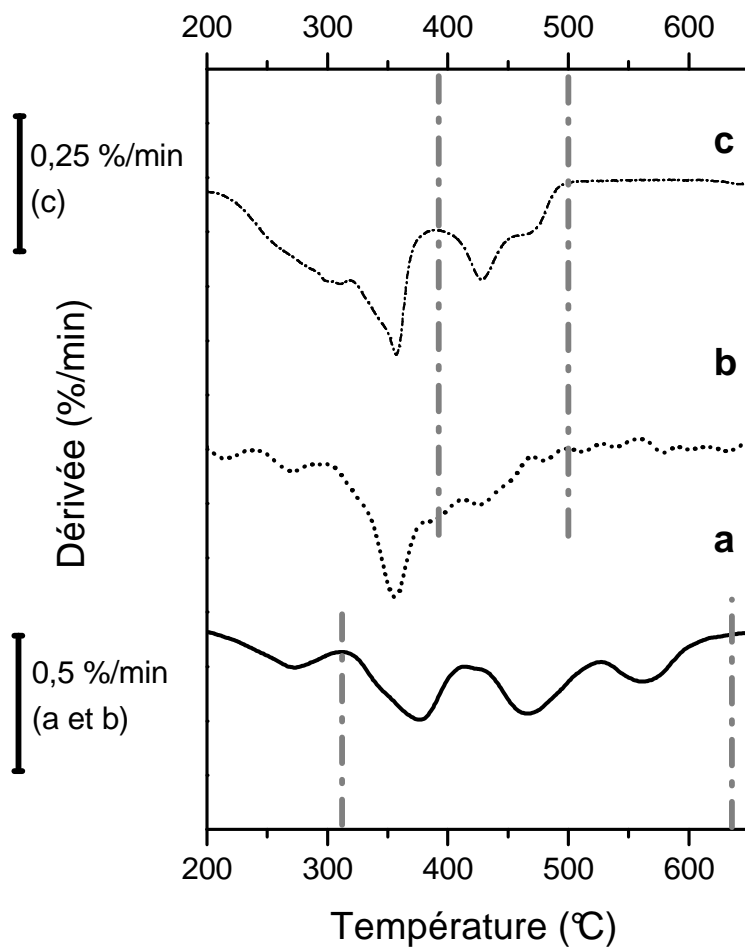


Figure 4. 43 : analyse thermogravimétrique (dérivées des pertes de masse) des matériaux PMOS et SBA15 à teneur en platine comparable ($\approx 2\%$ en masse). **a** : Pt@PMOS-19 ; **b** : Pt@SBA15 ; **c** : complexe de platine pur. Conditions d'analyse : rampe de $10^\circ\text{C} / \text{min}$ sous un flux d'air sec ($30 \text{ ml} / \text{min}$).

Ces observations vont dans le sens d'une incorporation dans les murs des complexes de platine pour les matériaux PMOS et qui affecte donc les températures de décomposition

thermique des deux fonctions organiques présentes. Ces effets de stabilisation thermique ont aussi été observés pour des fragments éthane incorporés aux murs de matériaux hybrides organiques – siliciques mésostructurés comparés aux équivalents greffés à la surface d'une silice par Inagaki *et al* [20]. Kuroki *et al* ont comparé les comportements de groupes benzène liés au réseau de silice hybride mésostructuré par 1, 2 ou 3 fonctions triéthoxysilane [19]. Les auteurs ont montré que plus le groupe organique a de liaisons avec le réseau inorganique, et de ce fait s'intègre à celui-ci, plus la température de décomposition de la matière organique est élevée.

La localisation du complexe de platine dans les matériaux peut également avoir des conséquences sur leur degré de silylation. Rappelons que cette étape de synthèse répond à la nécessité de stabiliser la structure mésoporeuse hybride des matériaux PMOS par le greffage de groupements SiMe_3 hydrophobes avant le retrait du gabarit de synthèse [17]. L'effet de cette réaction de triméthylsilylation est connu des chercheurs du domaine des matériaux mésoporeux depuis les travaux initiaux de Tatsumi *et al* [21, 22].

Pour les matériaux PMOS, nous avons détecté par spectroscopie RMN solide CP-MAS du silicium la présence de ces groupements via le signal situé vers +12 ppm correspondant à des atomes de silicium de type M, et nous avons quantifié leur nombre via les analyses thermogravimétriques et élémentaires (20% environ du nombre de moles de silicium des matériaux). Le résultat de cette étape de synthèse sur nos matériaux PMOS est que l'interface entre le mur poreux hybride et l'extérieur est hautement hydrophobe ($C_{\text{BET}} = 30$).

Dans le but de se trouver à priori avec une même interface hydrophobe en surface pour le matériau Pt@SBA15, nous avons exposé ce matériau dans sa dernière étape de synthèse au même réactif de silylation ($\text{Me}_3\text{Si-Cl}$) que pour les solides PMOS. Cependant la spectroscopie RMN du silicium ne détecte pas les atomes correspondants aux groupements SiMe_3 et le facteur C_{BET} n'évolue pas significativement au cours de la réaction en restant entre 60 et 70, ce qui représente une valeur d'hydrophobicité intermédiaire. Enfin, la comparaison des thermogrammes entre 200 et 1000°C des matériaux avant et après réaction aboutit à une faible contribution massique (0,6%) des groupements SiMe_3 , soit environ 2% du nombre de moles de silicium total (tableau 4. 11).

La réaction de silylation n'a donc permis de greffer qu'une très petite quantité de groupes hydrophobes. Nous avons mentionné dans la revue de la littérature que la densité estimée de silanols à la surface d'une silice SBA15 calcinée à 200°C est faible et se situe aux alentours de 1 groupe par nanomètre carré. L'hypothèse serait que la majorité des silanols ont réagi avec les ligands des complexes et que ceux restants soient en grande partie masqués vis-à-vis du réactif de silylation par empêchement stérique par les complexes greffés et couchés sur la surface.

Badiei et ses collaborateurs ont calculé qu'un recouvrement compact de la totalité de la surface par des groupements SiMe_3 pour une MCM-41 à 1000 m^2/g implique un rapport de 0,24 moles de SiMe_3 par mole de silice totale [2, 3]. Transposé à la silice SBA-15 ici, dont la surface spécifique avoisine 500 m^2/g et possède 15,2 mmol de silice par gramme de matériau, une couverture maximale par des groupes SiMe_3 donnerait une valeur de 1,82. En admettant que la surface du matériau après silylation soit recouverte à 100% entre les groupements SiMe_3 et les complexes de platine couchés sur la surface, cela revient à dire qu'avec la valeur calculée de $0,3 \text{ SiMe}_3 / \text{Si}_{\text{total}}$ (voir tableau 4. 11), la surface occupée par le complexe est 6 fois plus grande que celle des SiMe_3 . C'est une valeur acceptable lorsque l'on tient compte des dimensions supposées des groupes SiMe_3 (0,43 nm^2 [23]) et des complexes de platine (estimée à 1,8 nm^2).

Nous en concluons que dans le matériau Pt@SBA15 la majorité de la surface est probablement déjà occupée par les complexes de platine avant la réaction de silylation, masquant ainsi la plupart des silanols encore libres s'il y en a. A l'inverse, la grande quantité de groupes SiMe_3 contenus dans le matériau Pt@PMOS-19, dont la quantité de complexe de platine est équivalente, montre que celui-ci ne gêne pas la réaction de silylation. Bien qu'indirectement, ceci est cohérent avec la présence de complexes incorporés dans le réseau hybride poreux de ce matériau.

Nous pouvons aller plus loin en émettant deux hypothèses concernant la localisation plus précise du complexe dans les matériaux PMOS. Le matériau Pt@PMOS-19 montrant plusieurs pics de perte de masse entre 320 et 630°C, nous pouvons penser que nous sommes en présence de plusieurs sites de platine dans ce matériau, l'un en affleurement dans le mur, qui se dégraderait à plus basse température qu'un ou plusieurs autres localisés plus en profondeur à l'intérieur du mur et seraient ainsi davantage protégés thermiquement. L'autre hypothèse voudrait que tous les sites de platine soient équivalents et que leur

incorporation dans les murs modifie la séquence de décomposition thermique par rapport au complexe libre.

Cependant, s'il devait y avoir une distribution de sites dans la matrice silicique des matériaux PMOS, la quantité de complexe incorporé devrait en principe avoir un effet sur celle-ci et donc sur l'accessibilité de ces sites aux réactifs dans la réaction d'hydrogénation du styrène. Or nous avons montré que la quantité de complexe incorporé dans les matériaux PMOS n'a pas d'effet sur l'activité catalytique. Pour 1,2 ou 2,5% en masse de platine, le turnover par site est en effet le même.

La distribution des complexes de platine semble donc homogène, et plusieurs observations vont dans le sens d'une présence en affleurement dans les murs. En effet, le volume poreux est affecté par la présence et la quantité de complexe, diminuant de 25% en passant de 0 à 2,5% en masse de platine. De plus, les activités catalytiques (*in* et *ex-situ*) des matériaux PMOS sont comparables bien que légèrement inférieures à celles du matériau de type SBA-15. L'accessibilité des réactifs aux complexes de platine est donc proche sans être identique. Cette observation est cohérente avec celle rapportée par notre groupe dans l'hydrogénation du styrène par des complexes de rhodium immobilisés dans des silices de type PMOS ou SBA-15 [17]. La localisation des complexes de platine pourraient donc bien être en affleurement du réseau poreux, tout en étant suffisamment différente comparée au matériau Pt@SBA15 puisque les matériaux PMOS ne subissent aucune évolution sous le faisceau de rayons X intense du synchrotron lors des analyses EXAFS.

4.7.1.2 Optimisation de la réaction de silylation des matériaux de type PMOS

A travers la comparaison des matériaux Pt@PMOS-20, Pt@PMOS-21 et Pt@PMOS-19, dont les teneurs massiques en platine sont voisines de 2% et dont les durées de silylation intermédiaires respectives sont de 90, 120 et 150 minutes, nous avons adressé la question de l'influence de la durée de réaction de stabilisation de la mésostructure avant le retrait du tensioactif.

Tous ces solides sont mésostructurés tel qu'établi par diffraction des rayons X. Nous avons également testé l'activité catalytique des trois matériaux dans l'hydrogénation du styrène, et avons trouvé que les réponses catalytiques ne diffèrent pas significativement d'un

matériau à l'autre. Enfin, les analyses thermogravimétriques des solides ne présentent pas non plus de différence significative en termes de pertes de masse entre 200 et 630°C correspondant à la combustion des composants organiques. Elles sont comprises entre 10 et 13% et il n'est pas possible de distinguer une tendance pour des durées croissantes de silylation.

L'ensemble de ces observations permet de conclure qu'une durée de silylation comprise entre 90 et 150 minutes au cours de la synthèse de matériaux PMOS donne des solides semblables en termes de quantité de groupes SiMe_3 greffés. Les structures sont ainsi rendues suffisamment hydrophobes et stabilisées vis-à-vis du retrait ultérieur du gabarit dès 1,5 heures de réaction. En ce sens, nous avons optimisé la réaction de stabilisation structurale en montrant qu'il n'est pas nécessaire d'aller jusqu'à 150 minutes comme c'est le cas dans les conditions proposées précédemment [17].

4.7.2 Coordination du complexe de platine dans les matériaux

L'analyse élémentaire confirme que le rapport molaire phosphore sur platine est de 2 dans les deux familles de matériaux et que le rapport chlore sur platine vaut également 2 (ou un peu plus pour les matériaux PMOS). Les matériaux contiennent donc les éléments clé de l'identification du complexe immobilisé en proportions attendues. De plus, bien que larges, les signaux de RMN à l'état solide du phosphore indiquent clairement que la majorité des noyaux de phosphore contenus dans les matériaux sont coordonnés au platine de la même manière que dans le complexe précurseur. La question de la géométrie du complexe plan-carré et de son isomérisation possible ne peut être résolue ici car les signaux sont trop larges.

La spectroscopie EXAFS au seuil d'absorption LIII du platine apporte quant à elle la preuve directe de la présence de liaisons Pt-Cl dans la stœchiométrie attendue et avec des longueurs de 229 à 231 pm caractéristiques d'un complexe plan-carré. Elle exclue en particulier l'existence de liaisons Pt-O qui auraient pu apparaître par substitution d'un chlorure ou après oxydation du complexe au cours de la synthèse des matériaux. Nous retrouvons également l'existence de la liaison Pt-Cl allongée observée dans le complexe de platine précurseur et comptant pour environ 10% des liaisons Pt-Cl. La présence de cet atome de chlore peut être dû à la formation de ponts Pt-Cl-Pt qui peuvent exister en phase

liquide dans certaines espèces proches des nôtres comme $[\text{Pt}_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ [24, 25]. Dans les matériaux cependant, l'existence de la liaison Pt-Cl plus longue est à la limite de la significativité des calculs et ne peut être prise en compte.

Ces observations concordent pour indiquer que la méthode de synthèse des matériaux de type PMOS permet d'incorporer des complexes à l'intérieur des murs tout en gardant intacte leur structure moléculaire. Ces résultats étendent ainsi aux complexes de type bis(phosphine)platine(II) le concept de la synthèse de matériaux mésoporeux hybrides organométalliques – inorganiques initiée dans notre groupe de recherche [17].

4.7.3 Réaction d'insertion stœchiométrique sur les matériaux

Nous avons transposé aux matériaux de type PMOS et SBA-15 les conditions réactionnelles de l'insertion en phase homogène d'un équivalent de chlorure d'étain(II) dans une liaison platine – chlore du complexe *cis* $\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2$. Nous attendons donc essentiellement des modifications au niveau du site métallique du complexe immobilisé.

Tout d'abord, notons que tous les matériaux conservent une structure mésoporeuse et des propriétés texturales quasiment identiques. De plus, le passage des matériaux par les conditions réactionnelles n'affecte pas les quantités de silicium ou de carbone et donc des constituants organométalliques, organiques ou inorganiques des matériaux.

Ces observations correspondent aux résultats attendus. Nous constatons cependant une légère augmentation des distances séparant les centres de pores, corroborée par une augmentation des surfaces spécifiques et des volumes poreux. Les structures PMOS, issues d'une condensation rapide et à basse température de précurseurs de silice, possèdent un réseau silicique hybride dont le degré de condensation est moins élevé que dans le matériau de structure SBA-15, qui a été préparé *via* une stabilisation hydrothermale ainsi qu'une calcination. La mise en présence avec des composés polaires (sel d'étain, acétone) est donc susceptible de provoquer une légère expansion de la structure par la modification des tensions de surface.

Les analyses élémentaires confirment que tout en conservant les mêmes teneurs massiques en platine et rapports molaires phosphore sur platine que les matériaux parents, les

conditions réactionnelles utilisées apportent environ un équivalent d'étain par platine, correspondant à la stoechiométrie de la réaction d'insertion. Cependant le rapport molaire chlore sur platine augmente d'une valeur comprise entre 0,7 et 1,3 équivalents selon le matériau au lieu des 2 attendus (tableau 4. 19). La spectroscopie RMN CP-MAS du phosphore ne montre pas de changement notable ni dans la position, ni en largeur ou en forme après la réaction. Ces résultats sont en accord avec les résultats de spectroscopie EXAFS au seuil du platine, qui met en évidence que s'il y a insertion de SnCl_2 dans une liaison Pt-Cl du complexe immobilisé, celle-ci ne concerne qu'une faible fraction de celui-ci, qui n'a pu être simulée significativement qu'avec l'échantillon Pt-Sn@PMOS-19.

Au seuil de l'étain, nous sondons spécifiquement l'environnement de ce métal, ce qui nous permet d'élucider le devenir de SnCl_2 s'il ne vient pas significativement créer une liaison Pt-Sn. Nous observons en effet qu'une grande partie de l'étain est à un degré d'oxydation supérieur à 2 et qu'en parallèle nous simulons un environnement moyen riche en atomes d'oxygène à une distance moyenne de 201 pm.

Il convient de distinguer les résultats pour les matériaux PMOS des matériaux SBA-15. C'est pour ce dernier ayant un recouvrement en groupes SiMe_3 bien inférieur aux matériaux PMOS correspondants, que le nombre d'oxygènes voisins est le plus grand et que le déplacement du seuil d'absorption E_0 se déplace à environ 3 eV au dessus de celui de l'étain métallique. La formation de ponts Sn-O-Si est mise en évidence confirmant la formation de liens covalents avec des groupements silanols de la matrice silicique. Des observations similaires concernant des interactions entre des espèces d'étain avec des surfaces d'oxydes ont déjà été rapportées : par exemple, SnCl_4 a déjà été utilisé pour modifier la surface de silices mésoporeuses par réaction avec les silanols de surface [26]. Dans cette étude les auteurs suggèrent la formation d'espèces de stoechiométrie $[\text{SnCl}_2\text{O}_2]$ lors du contact avec la surface de l'oxyde.

L'interaction de Sn(II) avec les surfaces d'oxydes a souvent été étudiée dans le cadre de préparations de catalyseurs d'hydrogénation à base de platine ou de palladium métallique. La caractérisation par EXAFS de particules de platine – étain supportées sur alumine pour lesquelles les auteurs recherchaient à créer un alliage bimétallique a montré que l'étain tend à rester oxydé à l'état II même en présence de platine métallique [27]. Ceci est confirmé dans une étude plus récente d'un catalyseur palladium – étain [28]. Ici, les auteurs étudient aussi l'interaction directe entre l'alumine et l'étain(II) sous forme de SnCl_2

en l'absence de palladium et sous atmosphère contrôlée et réductrice (H_2). Ils démontrent la formation de liaisons Sn-O d'une longueur de 210 pm, qu'ils opposent à la distance de 204 pm qu'ils simulent pour SnO_2 dans lequel l'étain est au degré d'oxydation IV. Cette comparaison pousse les auteurs à conclure qu'une telle distance est plutôt cohérente avec un degré d'oxydation II, à l'instar du système Pt – Sn cité plus haut. Cependant, une autre étude où $SnCl_2$ a aussi été déposé sur une surface d'alumine α montre par spectroscopie Mössbauer que celles-ci s'oxydent rapidement en Sn(IV) entourés de voisins oxo et chloro [29]. Ces résultats sont en contradiction apparente avec les observations précédentes. Mais les auteurs ici n'ont pas travaillé dans une atmosphère contrôlée, et c'est également notre cas puisque nous n'avons pas pris les mesures EXAFS in situ, ni en présences de particules de métaux nobles. Ajoutons que la distance courte que nous avons simulé serait plutôt compatible avec une espèce de l'étain IV.

Nous nous intéressons maintenant à la nature des liaisons Sn – Cl dont le nombre moyen est plus important autour de l'étain dans les matériaux PMOS. Rappelons que les simulations aboutissent à deux longueurs de liaisons : 237 et 254 pm. En coordination 4 dans le complexe moléculaire modèle $Pt(Cl)(SnCl_3)(PPh_3)_2$ cette longueur est de 235 pm. Dans $SnCl_2$ où la coordination de l'étain est de 9 (environnement prisme trigonal trois fois cappé), cette distance est comprise dans un large domaine s'étendant entre 250 et 386 pm [30-32]. Dans le solide cristallisé $SnCl_4$, cette longueur tombe à 228 pm [33]. Mais dans les solides à caractère moléculaire tels que $SnCl_4 \cdot 2H_2O$ ou $SnCl_4$ complexé par un éther – couronne en coordination 6, cette distance tombe à 237 pm [34, 35]. A première vue, le lien entre la distance Sn-Cl et le degré d'oxydation n'est pas immédiat. De plus, une étude d'hydrolyse de $SnCl_4 \cdot 5 H_2O$ en solution éthanolique en présence d'acétylacétionate produit des oxychlorures d'étain dans lesquels cet élément présente un environnement moyen caractérisé par des atomes de chlore et d'oxygène respectivement à 237 et 207 pm [36]. Malheureusement, les auteurs n'ont pas réalisé une étude du degré d'oxydation dans ce travail, malgré les conditions réductrices employées. En fait pour des espèces isolées moléculaires, une distance moyenne de 237 pm peut tout aussi bien correspondre à de l'étain au degré d'oxydation II ou IV, voire intermédiaire. Pour aller plus loin il est donc nécessaire de combiner plusieurs paramètres.

Nous proposons de corréler le nombre moyen de coordination d'atomes de chlore et d'oxygène avec la position E_0 du seuil K d'absorption de l'étain des matériaux rapportée à

celle de l'élément métallique mesuré simultanément. La figure 4. 44 représente cette corrélation, où sont également rapportées les caractéristiques de SnCl_2 anhydre utilisé lors de la synthèse ainsi que celles du complexe modèle d'insertion de SnCl_2 dans la liaison Pt-Cl. E_0 varie de 2,5 à 3,3 eV avec Pt-Sn@SBA15 comme échantillon le plus déplacé vers les hautes énergies. Une tendance claire d'augmentation du nombre de coordination moyen en atomes d'oxygène et de diminution en atomes de chlore se dessine en fonction de l'énergie de seuil. Ces phénomènes ne peuvent s'expliquer que par l'existence d'au moins deux types d'espèces dont l'un serait riche en oxygène et pauvre en chlore dans la première sphère de coordination et un autre type, à l'inverse, riche en chlore et pauvre en oxygène.

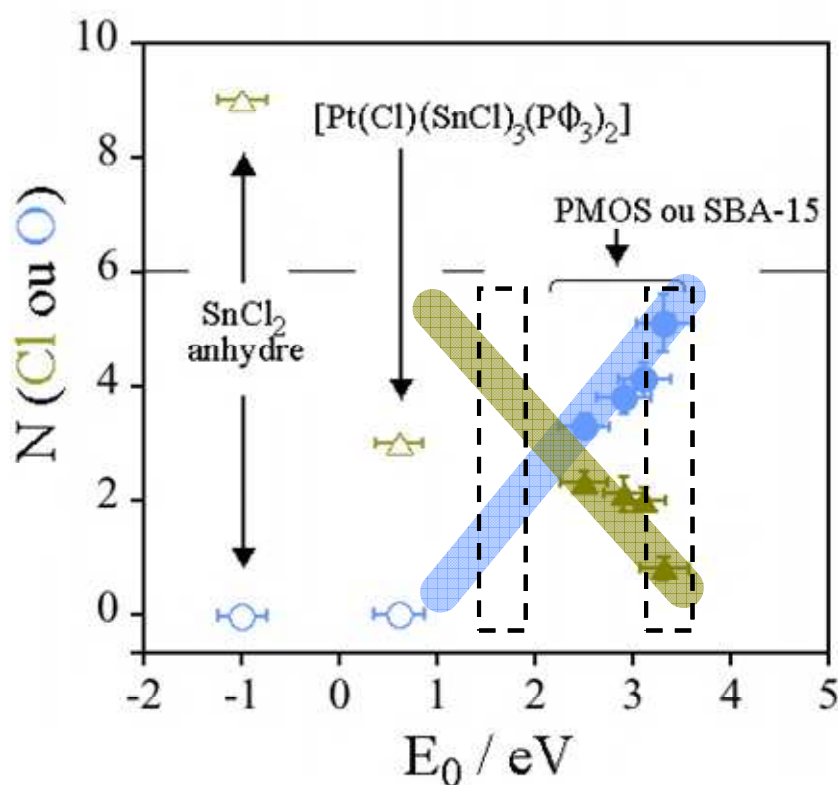


Figure 4. 44 : corrélation entre l'énergie de seuil E_0 et le nombre de coordination moyen en oxygène (\circ et \bullet) et en chlore (Δ et \blacktriangle) autour de l'étain.

Pour le matériau Pt-Sn@SBA15, une proportion de cinq atomes d'oxygène pour un chlore est atteinte. Nous pourrions à la limite imaginer une extrapolation aboutissant à six atomes d'oxygène et aucun chlore pour une valeur d'énergie de seuil d'environ +4 eV. A l'inverse

il est possible d'imaginer une espèce d'étain sans oxygène, elle serait alors entourée de quatre à cinq atomes de chlore et associée à une énergie E_0 de +1 eV environ. C'est ce que suggèrent les droites d'extrapolation tracées sur la figure à partir de données expérimentales sur les matériaux hybrides. La question se pose maintenant de la place des composés de référence par rapport aux extrapolations que nous venons de commenter.

S'il apparaît clair que l'extrapolation du nombre de coordination de l'oxygène pointe bien sur le composé modèle d'insertion, cela n'est pas le cas pour celui du chlore. L'espèce plus riche en chlore n'a donc pas le même environnement que l'étain de ce composé modèle. De plus, l'extrapolation du nombre de coordination du chlore ne peut pas dépasser la valeur de 4 à 5 mentionné plus haut, excluant de ce fait la présence de SnCl_2 anhydre de nos matériaux. Notons au passage que le solide SnCl_2 hydraté, dont la coordination n'est pas connue, a un seuil situé à -0,8 eV également hors de portée de l'extrapolation. Il s'avère donc que l'espèce plus riche en chlore est une nouvelle espèce qu'il faudra tenter de décrire.

En attendant il y a aussi à préciser la nature des espèces plus riches en oxygène. Dans le matériau Pt-Sn@SBA15, il est clair que ces espèces possèdent au plus un atome de chlore dans la première sphère de coordination de l'étain. Dans les matériaux Pt-Sn@PMOS-16 et 19, le nombre moyen de chlore à 237 pm de l'étain est d'environ 2, soit déjà le nombre amené par SnCl_2 lors de la réaction. Le dosage des éléments de l'échantillon Pt-Sn@PMOS-19 indique effectivement 4,3 atomes de chlore par platine. Sachant qu'il y en a deux par platine, d'après les résultats au seuil LIII du platine, le complément est donc bien de deux atomes de chlore en moyenne par étain. Nous ne retrouvons toutefois pas l'accord entre les rapports Cl/Pt et Cl/Sn déterminés par EXAFS et analyse élémentaire dans les cas des matériaux Pt-Sn@PMOS-16 et Pt-Sn@SBA15. Il n'en reste pas moins intéressant d'aborder le problème de la répartition du chlore entre les deux types d'espèces.

La première hypothèse supposerait la présence d'une espèce riche en oxygène possédant comme dans Pt-Sn@SBA15 un atome de chlore. Cela impliquerait qu'il y ait trois atomes de ce type à 237 pm dans l'espèce plus riche en chlore – pouvant inclure un atome ponté à 257 pm non compté dans cette corrélation – ainsi qu'un atome d'oxygène situé à 201 pm. L'énergie E_0 du seuil serait alors extrapolée entre 1,5 et 2 eV qui pourrait correspondre à un degré d'oxydation de III ou IV. Cette hypothèse est matérialisée par les zones en pointillés dans la figure 4. 44.

Une autre hypothèse impliquerait la coexistence de deux espèces ayant le même nombre d'atomes de chlore (deux par espèce oxygénée et chlorée) puisque dans ce cas, seul le nombre de l'oxygène serait corrélé avec la valeur de E_0 . Dans cette éventualité, le solide Pt-Sn@SBA15 ne serait pas inclus dans les schémas de corrélation, aussi excluons-nous cette possibilité. Une dernière supposition consisterait à imaginer qu'une espèce riche en oxygène ne contienne aucun chlore autour de l'étain. En extrapolant à zéro la droite associée au nombre de coordination du chlore, nous trouvons une valeur d'énergie de seuil de 4 eV environ associé à un étain hexacoordonné. L'espèce riche en chlore aurait alors un E_0 proche de 1 eV et une coordination de 4 à 5 atomes de chlore distants de 237 pm et un autre plus lointain à 254 pm. De tels environnements existent dans la chimie de l'étain IV [37], mais la valeur de seuil de attendue se situerait beaucoup plus haut que 1 eV. Cette hypothèse est donc à rejeter sur cette base.

En conclusion, il apparaît plus vraisemblable que l'espèce plus riche en oxygène contienne un atome de chlore pour une coordination totale de six, incluant par ailleurs deux ponts Sn-O-Si. L'espèce plus riche en chlore aurait alors une coordination du chlore de quatre atomes, dont trois situés à 237 pm et un à 257 pm ainsi qu'un atome d'oxygène vers 203 pm. Le degré d'oxydation formel serait ici de III ou IV. Ces deux espèces sont représentées en figure 4. 45 ci-dessous.

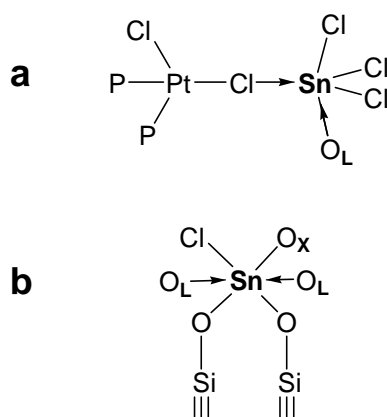


Figure 4. 45 : spectroscopie EXAFS au seuil de l'étain : espèce riche en chlore (a) et riche en oxygène (b). O_L : ligand oxygène de type L (acétone, silanol ou eau) ; O_X : ligand oxygène de type X (hydroxy, silanolate)

De l'étude approfondie des résultats de spectroscopie EXAFS au seuil de l'étain, nous concluons qu'une partie du chlorure d'étain réagit donc effectivement avec le complexe de platine immobilisé, principalement *via* la formation d'un pont de type Pt-Cl-Sn. Le reste du réactif se distribue loin du platine et sur la surface par interaction avec des groupes oxygénés (possiblement eau, silanols, acétone résiduel et ponts siloxane). Ces dernières sont plus particulièrement mises en évidence dans le matériau de référence Pt-Sn@SBA15. La proportion plus importante d'étain en interaction avec le complexe de platine dans les matériaux PMOS est cohérente avec les observations des profils thermogravimétriques. En effet, tandis que la combustion des matières organiques est peu affectée dans Pt-Sn@SBA15, la perte de masse pour les matériaux PMOS évolue de manière importante en se concentrant majoritairement entre 400 et 500°C après contact avec SnCl₂.

Nous étudierons les conséquences sur l'activité catalytique de nos matériaux en hydrogénation du styrène après avoir discuté des paramètres de la réaction par catalyse homogène.

4.7.4 Catalyse homogène d'hydrogénation du styrène

Nous avons travaillé avec deux systèmes catalytiques homogènes constitués du complexe de platine PtCl₂(PPh₃)₂, soluble et analogue au complexe immobilisé dans les matériaux. Le premier système, dénommé *ex situ*, contient la liaison Pt-Sn indispensable à la réaction d'hydrogénation et le deuxième, dénommé *in situ*, est généré par addition de SnCl₂ dans le milieu réactionnel contenant déjà le complexe PtCl₂(PPh₃)₂. Les deux systèmes permettent de catalyser avec des performances très comparables l'hydrogénation du styrène. Cependant les systèmes *in situ* sont décalés dans le temps par rapport aux systèmes *ex situ*. Ce décalage est attribué à la nécessité de former l'espèce catalytique Pt – Sn dans le milieu réactionnel, qui est déjà présent en *ex situ*.

L'espèce catalytiquement active dans la réaction d'hydrogénation par les systèmes platine – étain étant un complexe contenant une liaison Pt-Sn, nous avons voulu vérifier par catalyse homogène l'influence de paramètres réactionnels sur la formation de cette liaison. La présence d'acétone dans le milieu réactionnel est nécessaire dans les expériences *in situ* car il faut solubiliser le co-catalyseur. Or Wilkinson et ses collaborateurs avaient déjà remarqué en 1964 qu'une solution de Pt(Cl)(SnCl₃)(PPh₃)₂ dans l'acétone provoque la

désinsertion de SnCl_2 et la précipitation de $\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ [38]. L'effet de la présence d'acétone dans une solution de $\text{PtCl}_2(\text{PR}_3)_2$ ($\text{R} = \text{aryl}$) en solvant halogéné a été étudiée par Anderson *et al* [24, 25]. Les auteurs ont montré que parce que l'acétone est capable de stabiliser des espèces ioniques, sa présence permet un réarrangement des ligands et une évolution vers un composé de type $[\text{PtCl}(\text{PPh}_3)_2]^+[\text{SnCl}_3]^-$. L'existence d'un équilibre entre ces espèces ioniques et l'espèce neutre est aussi mentionné par Holt *et al*, sans précisions supplémentaires [39].

De notre côté, dans les conditions d'hydrogénation du styrène catalysée par nos systèmes, la conversion est diminuée systématiquement dans les premières minutes de la réaction pour des quantités croissantes d'acétone dans le milieu réactionnel.

De plus, Tayim et Bailar observent qu'un excès de SnCl_2 en présence de $\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ en solvant halogéné donne de meilleurs rendements dans la réaction d'isomérisation du 1,5-cyclooctadiène en 1,4-cyclooctadiène avec un optimum pour 10 équivalents d'étain par platine [40]. Les auteurs ont par la suite utilisé ce même excès dans leurs études d'isomérisation / hydrogénation d'autres oléfines polyinsaturées (paragraphe 2.2.2.2.1 du chapitre 2). Notons toutefois que la détermination de cet optimum est basée sur la comparaison de conversions après trois heures de réaction sans détermination du profil d'avancement de l'hydrogénation en fonction du temps. Motschi *et al* quant à eux évoquent qu'un rapport de 2 donne de meilleurs rendements dans l'hydrogénation catalytique du styrène par des systèmes $\text{PtCl}_2(\text{PAr}_3)_2 + \text{SnCl}_2$ [41]. Dans notre étude, le rapport optimal est de 5 en se basant sur la comparaison des conversions mesurées dans les premières minutes de réaction (figure 4. 31 et figure 4. 32). La nécessité d'un excès d'étain met en évidence une certaine instabilité du site actif en milieu réactionnel qui serait cohérente avec l'existence d'un équilibre d'insertion – désinsertion qu'il faut déplacer vers l'insertion. Notons qu'au-delà d'une heure de réaction, c'est le rapport Sn/Pt de 1 qui donne des conversions plus grandes que le système catalytique soit préparé *in situ* ou *ex situ*, ce qui indiquerait qu'il y a un effet inhibiteur de l'étain au dessus de la valeur stoechiométrique et qui devient prédominant après une heure.

L'existence d'un équilibre, même s'il est lent à s'établir, entre la forme insérée Pt-SnCl_3 et une autre forme désinsérée Pt-Cl ($\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2$) ou intermédiaire ($[\text{PtCl}(\text{PPh}_3)_2]^+[\text{SnCl}_3]^-$) expliquerait simplement l'effet de l'acétone. Ce dernier, par effet de solvation de SnCl_2 , tirerait l'équilibre vers la désinsertion et donc vers une forme inactive en hydrogénation.

Nos matériaux sont également actifs dans des conditions réactionnelles identiques, qu'ils soient préparés *in situ* ou *ex situ* comme les espèces homogènes. Cependant nous avons démontré par EXAFS que le site catalytique dans les matériaux *ex situ* ne contient pas, comme pour le composé $\text{Pt}(\text{Cl})(\text{SnCl}_3)(\text{PPh}_3)_2$, une liaison Pt-Sn, mais plutôt un pont Pt – Cl – Sn. Il faut donc imaginer que dans les conditions réactionnelles à chaud, sous pression élevée d'hydrogène, en présence de solvants permettant une certaine mobilité des espèces, les composés d'étain se transforment et finissent par former cette liaison Pt-Sn selon un mécanisme qui reste à élucider. Nous n'avons pas démontré la filiation directe entre l'espèce d'étain pontée au site de platine et l'espèce active en catalyse puisque le matériau Pt-Sn@SBA15, qui ne contient pas ou peu de ponts, est également actif.

Il reste à discuter de la réactivité de nos matériaux en regard de celle des systèmes homogènes équivalents. Dans le cas du complexe de type Wilkinson immobilisé dans des structures mésoporeuses de type PMOS et SBA-15 semblables aux nôtres, les activités exprimées en nombre de rotations au bout de trois heures de réaction d'hydrogénation du styrène, sont respectivement de 6300 et 7800, c'est-à-dire du même ordre de grandeur qu'avec le complexe de rhodium soluble analogue (9900) [17]. Pour nos systèmes platine – étain, les nombres de rotations pour les matériaux hybrides sont compris entre 54 et 144 alors qu'ils atteignent entre 420 et 480 pour les systèmes homogènes analogues. Puisque nous pouvons exclure des effets de matrices entre les deux études, il faut s'en remettre à une insertion incomplète de l'étain dans les conditions réactionnelles.

4.8 Références

- [1] Q. S. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, D. G. Demuth, P. Y. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, A. Firouzi, B. F. Chmelka, F. Schuth, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* **1994**, 6, 1176.
- [2] A. Badiei, L. Bonneviot, N. Crowther, G. M. Ziarani, *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 5911.
- [3] S. Abry, B. Albela, L. Bonneviot, *C. R. Chim.* **2005**, 8, 741.
- [4] D. Margolese, J. A. Melero, S. C. Christiansen, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* **2000**, 12, 2448.
- [5] L. Bemi, H. C. Clark, J. A. Davies, C. A. Fyfe, R. E. Wasylshen, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 438.
- [6] J. Stein, L. N. Lewis, Y. Gao, R. A. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 3693.
- [7] G. Apai, J. F. Hamilton, J. Stohr, A. Thompson, *Phys. Rev. Lett.* **1979**, 43, 165.
- [8] B. Delley, D. E. Ellis, A. J. Freeman, E. J. Baerends, D. Post, *Phys. Rev. B* **1983**, 27, 2132.
- [9] M. K. Oudenhuijzen, J. H. Bitter, D. C. Koningsberger, *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 4616.
- [10] B. J. Kip, F. B. M. Duivenvoorden, D. C. Koningsberger, R. Prins, *J. Catal.* **1987**, 105, 26.
- [11] A. P. Markusse, B. F. M. Kuster, D. C. Koningsberger, G. B. Marin, *Catal. Lett.* **1998**, 55, 141.
- [12] I. Abrahams, M. Motevalli, S. A. A. Shah, A. C. Sullivan, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 492, 99.
- [13] M. Veith, C. Mathur, V. Huch, *J. Chem. Soc.-Dalton Trans.* **1997**, 995.

- [14] J. C. J. Bart, *Adv. Catal.* **1986**, *34*, 203.
- [15] J. C. J. Bart, G. Vlaic, *Adv. Catal.* **1987**, *35*, 1.
- [16] A. Sayari, S. Hamoudi, Y. Yang, I. L. Moudrakovski, J. R. Ripmeester, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 3857.
- [17] V. Dufaud, F. Beauchesne, L. Bonneviot, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2005**, *44*, 3475.
- [18] M. Kruk, T. Asefa, N. Coombs, M. Jaroniec, G. A. Ozin, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 3452.
- [19] M. Kuroki, T. Asefa, W. Whitnal, M. Kruk, C. Yoshina-Ishii, M. Jaroniec, G. A. Ozin, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13886.
- [20] S. Inagaki, S. Guan, Y. Fukushima, T. Ohsuna, O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9611.
- [21] K. A. Koyano, T. Tatsumi, Y. Tanaka, S. Nakata, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 9436.
- [22] T. Tatsumi, K. A. Koyano, Y. Tanaka, S. Nakata, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1998**, *117*, 143.
- [23] D. W. Sindorf, G. E. Maciel, *J. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 5208.
- [24] G. K. Anderson, C. Billard, H. C. Clark, J. A. Davies, C. S. Wong, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 439.
- [25] G. K. Anderson, H. C. Clark, J. A. Davies, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 434.
- [26] Y. Teraoka, S. Ishida, A. Yamasaki, N. Tomonaga, A. Yasutake, J. Izumi, I. Moriguchi, S. Kagawa, *Microporous Mesoporous Mater.* **2001**, *48*, 151.
- [27] A. Caballero, H. Dexpert, B. Didillon, F. Lepeltier, O. Clause, J. Lynch, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 11283.
- [28] S. H. Choi, J. S. Lee, *J. Catal.* **2000**, *193*, 176.

- [29] M. I. Afanasov, P. B. Fabrichnyi, N. I. Morozova, I. S. Bezverkhii, *Zh. Neorg. Khim.* **2002**, *47*, 1026.
- [30] J. M. van den Berg, *Acta Crystallogr.* **1961**, *14*, 1002.
- [31] J. M. van den Berg, *Acta Crystallogr.* **1962**, *15*, 1051.
- [32] J. M. Leger, J. Haines, A. Atouf, *J. Phys. Chem. Solids* **1996**, *57*, 7.
- [33] H. Fujii, M. Kimura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1970**, *43*, 1933.
- [34] P. C. Junk, C. L. Raston, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 595.
- [35] A. F. Shihada, A. S. Abushamleh, F. Weller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 841.
- [36] V. Briois, S. Belin, M. Z. Chalaca, R. H. A. Santos, C. V. Santilli, S. H. Pulcinelli, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 3885.
- [37] N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, 2nd ed., Butterworth-Heinemann, New York, **1997**.
- [38] J. F. Young, R. D. Gillard, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* **1964**, 5176.
- [39] M. S. Holt, W. L. Wilson, J. H. Nelson, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 11.
- [40] H. A. Tayim, J. C. Bailar, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 3420.
- [41] H. Motschi, P. S. Pregosin, L. M. Venanzi, *Helv. Chim. Acta* **1979**, *62*, 667.

Chapitre 5

Conclusion Générale

Au cours de l'étude présentée dans ce manuscrit, nous avons préparé selon une méthode originale des matériaux hybrides constitués de complexes de platine(II) intégrés à l'intérieur d'un réseau inorganique mésostructuré. Ces matériaux ont fait l'objet de caractérisations complètes concernant les structures hybrides obtenues ainsi que la nature moléculaire des complexes immobilisés. Ces propriétés ont été comparées à celles d'un matériau hybride obtenu par une méthode classique de greffage du même complexe à la surface d'une silice mésostructurée SBA-15.

Pour cela, nous avons d'abord synthétisé et caractérisé les complexes de platine moléculaires qui constituent les précurseurs qui seront immobilisés dans les matériaux. Il s'agit de l'isomère *cis* du bis[2-(diphénylphosphinoéthyl)triéthoxysilane]dichloroplatine(II). Celui-ci comporte deux ligands phosphine dont l'atome de phosphore est coordonné au métal et un groupe triéthoxysilane constituant le futur point d'ancrage covalent avec la silice.

Les nouveaux matériaux hybrides de type PMOS sont obtenus en trois étapes : la première donne le matériau mésostructuré à partir de la co-polymérisation des fonctions silylées du complexe avec le tétraéthoxysilane autour de micelles de tensioactifs dans un milieu aqueux acide. La réaction est arrêtée après trois heures. La deuxième étape consiste à greffer des groupements hydrophobes SiMe_3 sur la surface interne des matériaux fraîchement obtenus sans retirer le tensioactif encore présent au sein des pores. Enfin, la troisième étape aboutit à l'élimination du tensioactif via une extraction de celui-ci pour libérer la porosité.

De cette manière nous avons préparé deux matériaux avec des teneurs massiques en platine de 1,2% et 2,5%. Deux autres matériaux avec des teneurs en platine de 2% ont été obtenus avec des durées de silylation moins longues que pour les deux premiers (1,5 et 2 heures, à comparer avec 2,5 heures).

Le matériau de comparaison de type SBA-15 est obtenu, quant à lui, par fonctionnalisation de la silice mésoporeuse purement inorganique. La première étape consiste à synthétiser

une structure silicique SBA-15 classique et à la calciner pour retirer l'agent structurant et accéder à la porosité. La deuxième étape permet ensuite de greffer de manière covalente le même complexe de platine, ici par réaction des groupes éthoxysilanes avec des silanols à la surface de la structure SBA-15. La dernière étape consiste alors à silyler la surface pour se rapprocher de l'état de surface hydrophobe supposé des matériaux PMOS.

Pour évaluer les performances catalytiques des matériaux hybrides synthétisés, nous avons choisi la réaction de réduction du styrène en éthylbenzène par l'hydrogène gazeux dans des conditions relativement douces ($P = 40$ bar, $T = 80^{\circ}\text{C}$). Pour cela, nous avons dans un premier temps cerné les conditions réactionnelles et l'influence de quelques paramètres en utilisant un complexe soluble analogue à celui immobilisé. Cette réaction nécessitant la présence d'un co-catalyseur sous forme de chlorure d'étain(II) dont le rôle est de s'insérer dans une liaison Pt-Cl du complexe, nous avons examiné la possibilité de présynthétiser le système catalytique bimétallique d'abord en phase homogène puis sur les matériaux. Pour cela, nous avons transposé aux solides les conditions d'insertion mises au point en solution.

Les résultats que nous avons obtenus ont montré que tous les matériaux de type PMOS synthétisés au cours de l'étude sont mésostructurés, quelle que soit la quantité de complexe de platine introduite dans le milieu de synthèse ou la durée de la silylation intermédiaire. Les surfaces spécifiques sont de l'ordre de $1000\text{ m}^2/\text{g}$, les diamètres de pore sont de $2,4\text{ nm}$ (épaisseur de murs : $1,6\text{ nm}$) et les volumes poreux compris entre $0,5$ et $0,6\text{ cm}^3/\text{g}$. Enfin, les solides sont hautement hydrophobes ($C_{\text{BET}} \approx 30$). Le matériau de référence de type SBA-15 possède une surface spécifique de l'ordre de $500\text{ m}^2/\text{g}$, un diamètre de pore de $8,7\text{ nm}$ (épaisseur de murs : 3 nm) et un volume poreux d'environ $0,9\text{ cm}^3/\text{g}$. Notons que l'hydrophobicité est intermédiaire ($C_{\text{BET}} \approx 60$).

Plusieurs techniques concordent pour montrer que les complexes de platine immobilisés dans les matériaux sont intégrés au sein même des parois dans les matériaux hybrides PMOS, tandis que ceux-ci se trouvent greffés à la surface et pendants dans le volume poreux pour le matériau de référence SBA-15. Dans les deux cas, l'intégrité du site de coordination du platine est maintenue au cours des diverses étapes de synthèse telle quelle se trouvait dans le complexe moléculaire précurseur.

Nous avons montré de plus que pour les matériaux PMOS, la quantité de complexe utilisée dans la synthèse n'avait pas d'influence sur la disponibilité des sites catalytiques vis-à-vis des réactifs d'hydrogénation démontrant que le complexe s'intègre de manière homogène dans le réseau silicique hybride au cours de sa formation. De plus, la durée de stabilisation structurale par silylation peut être optimisée de 150 à 90 minutes, sans avoir d'influence significative sur les propriétés structurales ou catalytiques des matériaux.

Nous avons également examiné l'évolution des propriétés du matériau de référence SBA-15 pendant la dernière étape de synthèse. Plusieurs caractérisations nous amènent à penser que le degré de silylation est faible. Nous avons émis l'hypothèse que peu de groupements silanols restaient disponibles après le greffage du complexe de platine et qu'ils pourraient être masqués par les complexes occupant presque toute la surface.

Concernant la réaction d'insertion de SnCl_2 dans une liaison Pt-Cl du complexe de platine, elle a bien lieu quantitativement en solution avec le complexe de platine analogue et cette nouvelle espèce est hautement active en hydrogénation du styrène sans ajout de co-catalyseur dans le milieu. La transposition aux complexes immobilisés montre que bien que la quantité globale d'étain après réaction corresponde à la stœchiométrie attendue, l'insertion de SnCl_2 dans les liaisons Pt-Cl n'est pas quantitative. En effet, celui-ci semble se distribuer entre le complexe de platine, avec lequel il forme un pont *via* un ligand chlore de celui-ci, le reste subissant une oxydation par formation de nombreuses liaisons avec des atomes d'oxygène. Les proportions entre la forme pontée avec le platine et la forme oxygénée varient d'un matériau à l'autre, la première étant plus présente dans les matériaux de type PMOS et la deuxième dans le matériau de référence SBA-15, où nous avons même mis en évidence l'existence d'interactions entre l'étain et la surface de silice *via* des ponts Sn-O-Si.

Cette situation n'empêche pas les matériaux après réaction avec SnCl_2 d'être capables de catalyser l'hydrogénation du styrène, avec des activités comparables aux mêmes matériaux où nous avons ajouté *in situ* le co-catalyseur. Ceci montre que dans les conditions réactionnelles d'hydrogénation, la formation du site actif contenant une liaison directe Pt-Sn doit avoir lieu.

L'étude de catalyse homogène préalable a permis de cerner des conditions réactionnelles permettant de suivre aisément la conversion du styrène en éthylbenzène. A une pression de

40 bar, une température de 80°C, une concentration en styrène de 500 mg / 50 ml et un rapport molaire styrène / platine de 500, les conversions obtenues varient de 82 à 97% en 3 heures selon que le système co-catalytique est généré *in situ* ou préformé *ex-situ*. Nous avons en évidence que la formation de l'espèce active était soumise à un équilibre lent, expliquant la nécessité d'utiliser un excès en début de réaction. Cependant, l'excès amène à un effet inhibiteur au-delà d'une heure de réaction. Par ailleurs, la présence de co-solvant acétone déplace cet équilibre vers la désinsertion de l'étain et conduit à une perte d'activité.

Dans les mêmes conditions réactionnelles et pour les deux matériaux PMOS et SBA-15 contenant une quantité équivalente de platine, les conversions de styrène varient respectivement entre 11 et 19% et entre 25 et 29% après 3 heures, selon que le système est préparé *in-situ* ou *ex-situ*.

La contribution de cette étude aura donc été d'étendre le concept de synthèse des organosilicates mésoporeux périodiques – contenant des groupements organiques – vers l'incorporation de fonctions organométalliques susceptibles de catalyser une transformation chimique. Le principe de synthèse des PMOS permet en effet d'obtenir des matériaux mésostructurés dont les parois sont hybrides par des voies simples et rapides. Ici, cette méthodologie est appliquée à des complexes de platine(II) pour créer des catalyseurs solides actifs en hydrogénation. Les activités observées dans cette étude sont certes environ 6 fois moins élevées que par catalyse homogène, elles sont cependant comparables à celles de matériaux obtenus par fonctionnalisation post-greffage, qui est une voie de synthèse beaucoup plus longue et où les complexes organométalliques sont à priori plus exposés et moins protégés par la structure du support.

Faisant suite à ces travaux, des études concernant la lixiviation des sites actifs ont montré qu'il n'y avait pas ou très peu de passage en solution. Des expériences concernant la durée de vie des catalyseurs hétérogènes sont actuellement en cours.

ANNEXE A

CARACTERISATIONS

1. Suivi de synthèse d'une structure Pt@PMOS par diffraction de rayons-X

1.1 Matériau silicique de référence SBA-3mod

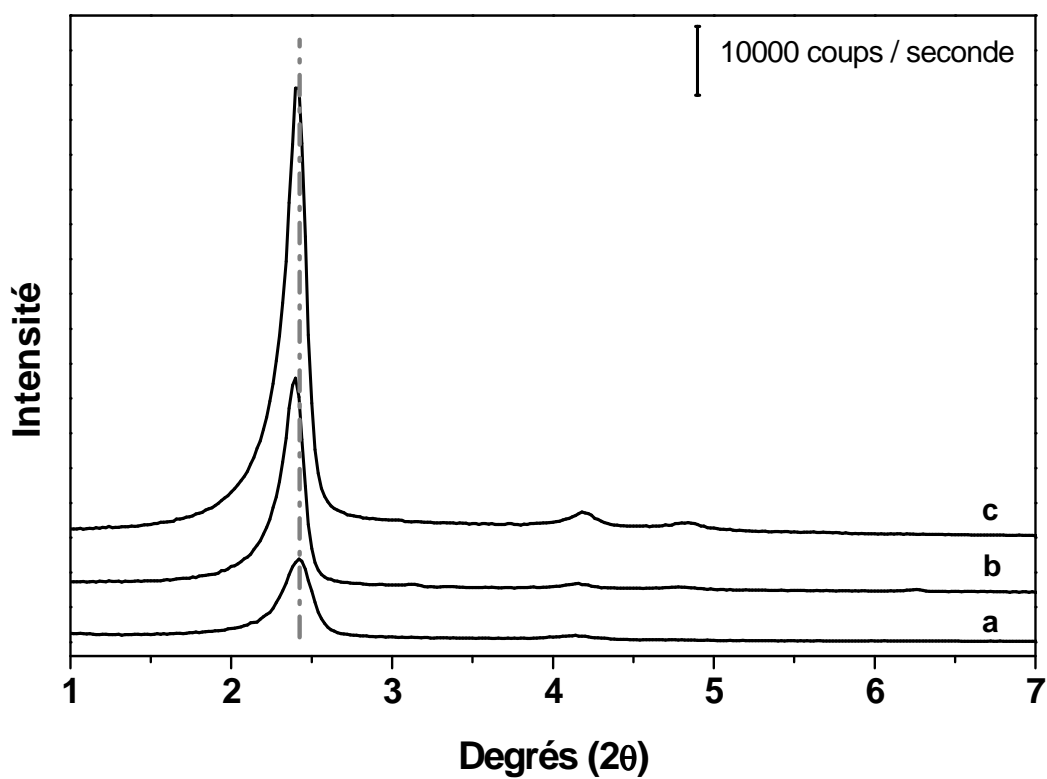


Figure A. 1 : diffractogramme de rayons X du matériau SBA-3mod. **a** : tel qu'isolé du gel de synthèse ; **b** : après silylation ; **c** : après extraction du gabarit supramoléculaire.

1.2. Matériau de type Pt@PMOS

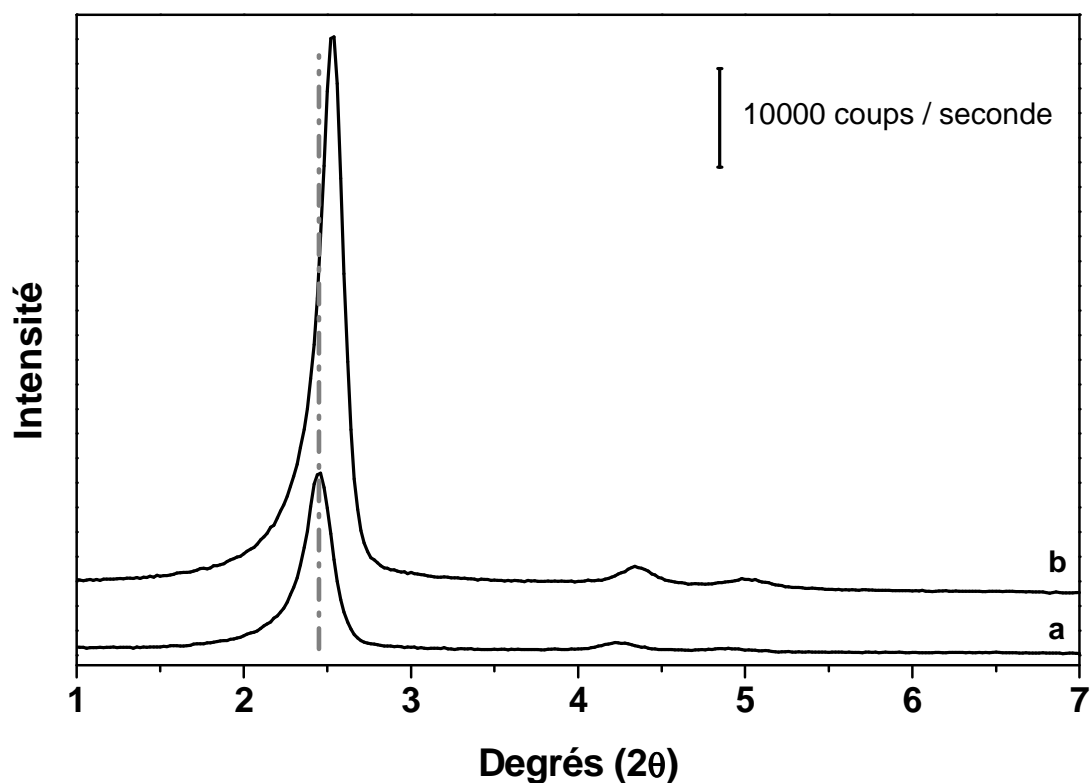


Figure A. 2 : diffractogramme de rayons X du matériau Pt@PMOS-2 (Pt = 3,3% massique). a : tel qu'isolé du gel de synthèse ; b : après silylation et extraction du gabarit (CTAB)

Tableau A. 1 : données de structure pour le matériau Pt@PMOS-2

Echantillon	[Pt] % _{massique}	Structure obtenue	distance d_{100} ^a nm	distance a_0 ^b nm
SBA-3mod.	-	$p6mm$	3,6	4,1
Pt@PMOS-2	3,3	$p6mm$	3,5	4,0

a : distance issue du pic de diffraction principal

b : distance entre 2 centres de pores ($a_0 = 2/\sqrt{3} \times d_{100}$)

2. Thermogramme du complexe bis[2-(diphénylphosphinoéthyl)triéthoxysilane]dichloroplatine(II)

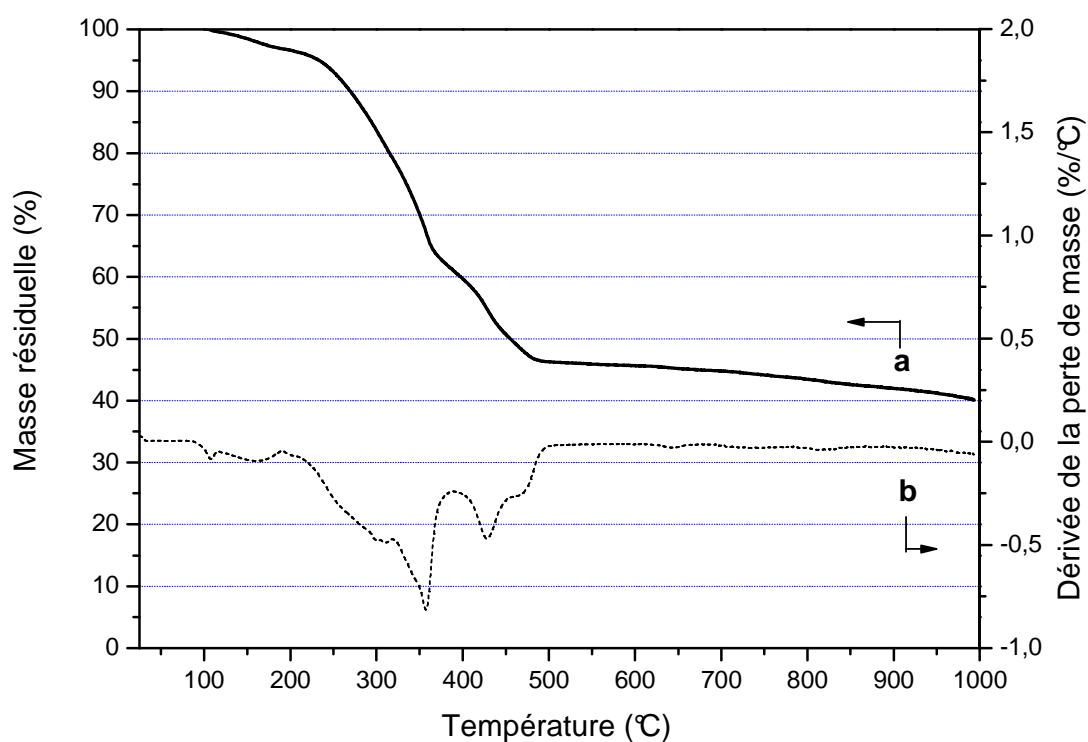


Figure A. 3 : thermogramme du complexe $\text{PtCl}_2\{\text{Ph}_2\text{P}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Si}(\text{OEt})_3\}_2$. **a** : perte de masse ; **b** : dérivée de la perte de masse. Conditions d'analyse : rampe de $5^\circ\text{C} / \text{min}$ sous un flux d'air.

3. Caractérisation du matériau Pt@SBA15

3.1 Diffraction des rayons-X : suivi de synthèse

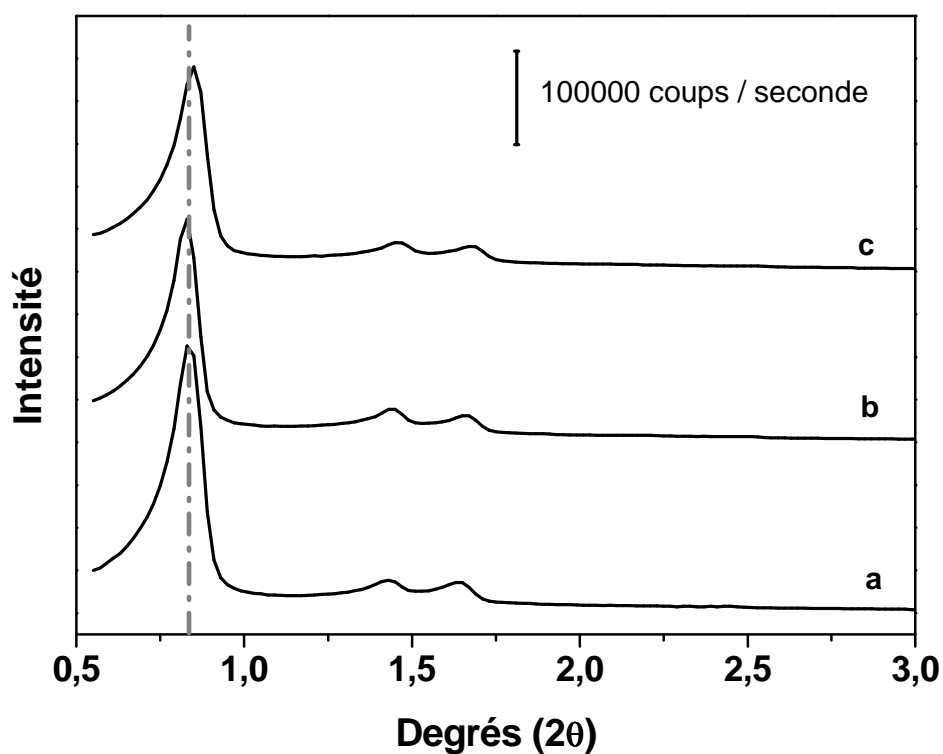


Figure A. 4 : diffractogramme de rayons-X du matériau Pt@SBA15. **a** : support SBA-15 après calcination ; **b** : a, après greffage du complexe de platine ; **c** : b, après silylation par TMS-Cl, soit le matériau de nomenclature Pt@SBA15.

3.2 Porosimétrie par adsorption d'azote

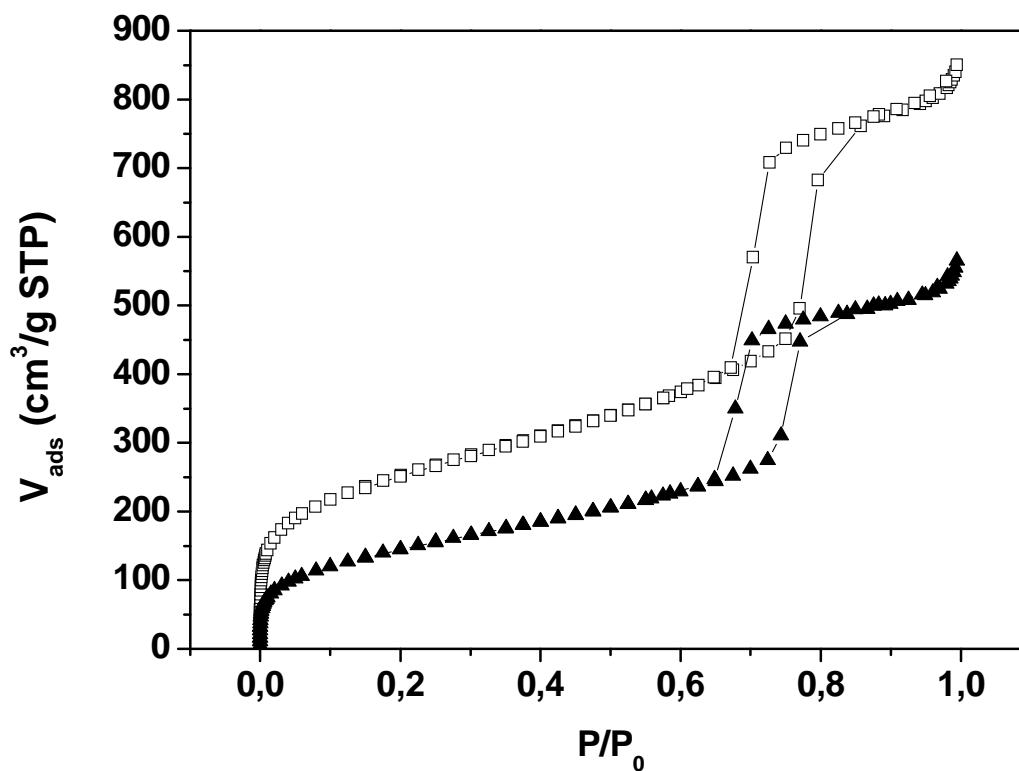


Figure A. 5 : isothermes d'adsorption – désorption d'azote à 77 K du matériau Pt@SBA15. Evolution des isothermes lors de la synthèse. -□- : support SBA-15 calciné ; -▲- : Pt@SBA15 (matériau final, voir légende de la figure A.4).

Note : Le résultat de l'étape intermédiaire de synthèse (après greffage du complexe de platine et avant silylation par SiMe_3) a aussi été caractérisé par porosimétrie. Il n'est cependant pas présenté dans la figure car l'isotherme se confond à celle du matériau final Pt@SBA15.

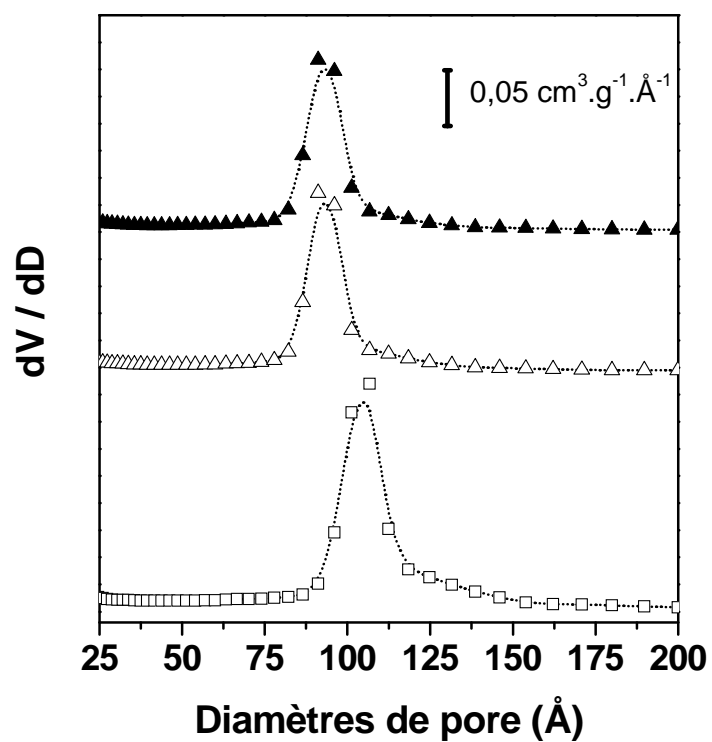


Figure A. 6 : évolution de la distribution des diamètres de pores du matériau Pt@SBA15 au cours de la synthèse. Modélisation BdB. -□- : support SBA-15 calciné ; -△- : support précédent après greffage du complexe de platine ; -▲- : Pt@SBA15 (matériau final).

3.3 Analyse thermogravimétrique

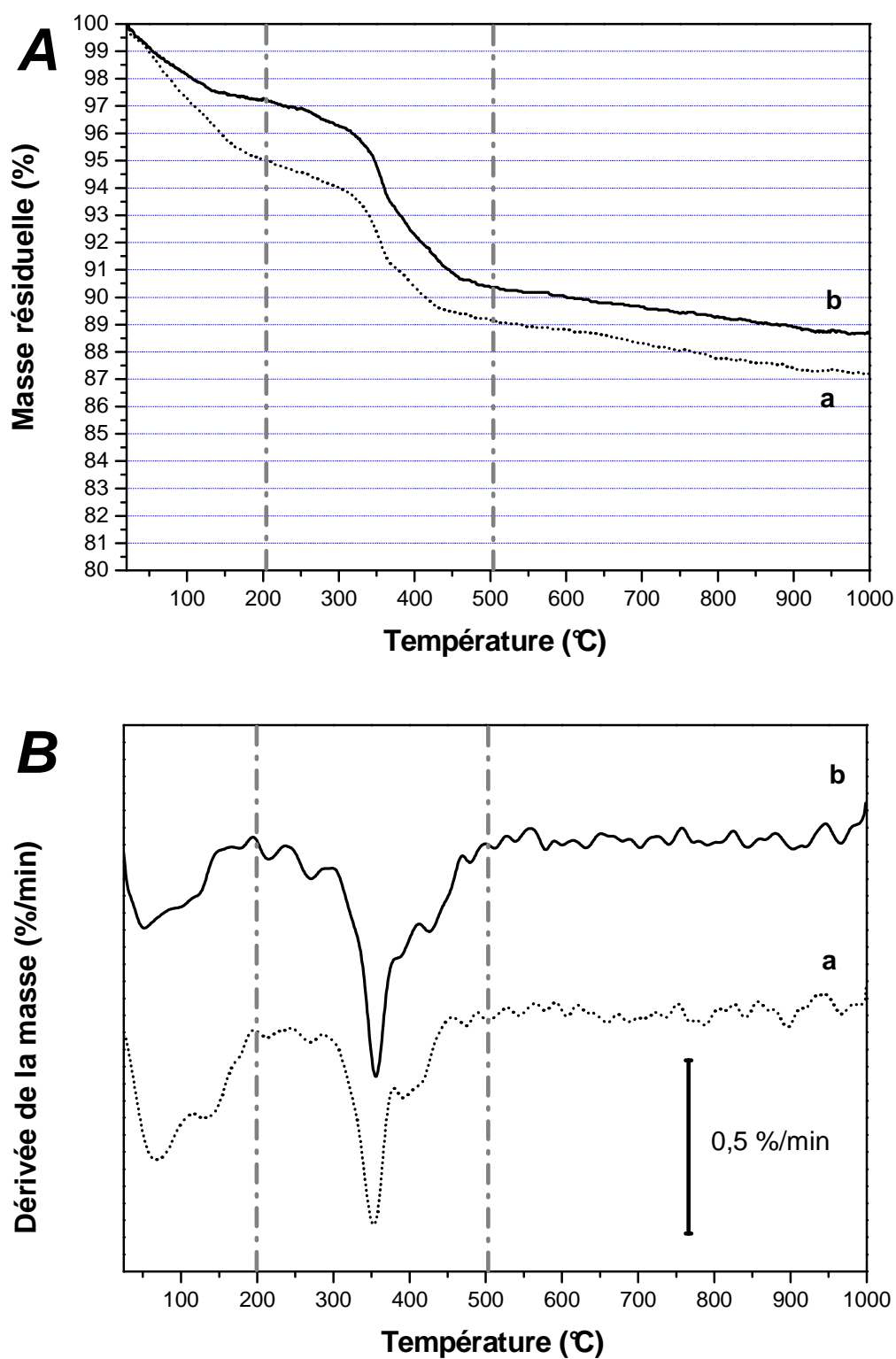


Figure A. 7 : analyse thermogravimétrique du matériau Pt@SBA15. Suivi de synthèse. **A** : pertes de masse ; **B** : dérivées des pertes de masse ; **a** : support SBA-15 après greffage du

complexe de platine ; **b** : matériau final Pt@SBA15. Conditions d'analyse : rampe de 10°C / min sous un flux d'air sec (30 ml / min)

3.4 Résonance magnétique nucléaire à l'état solide

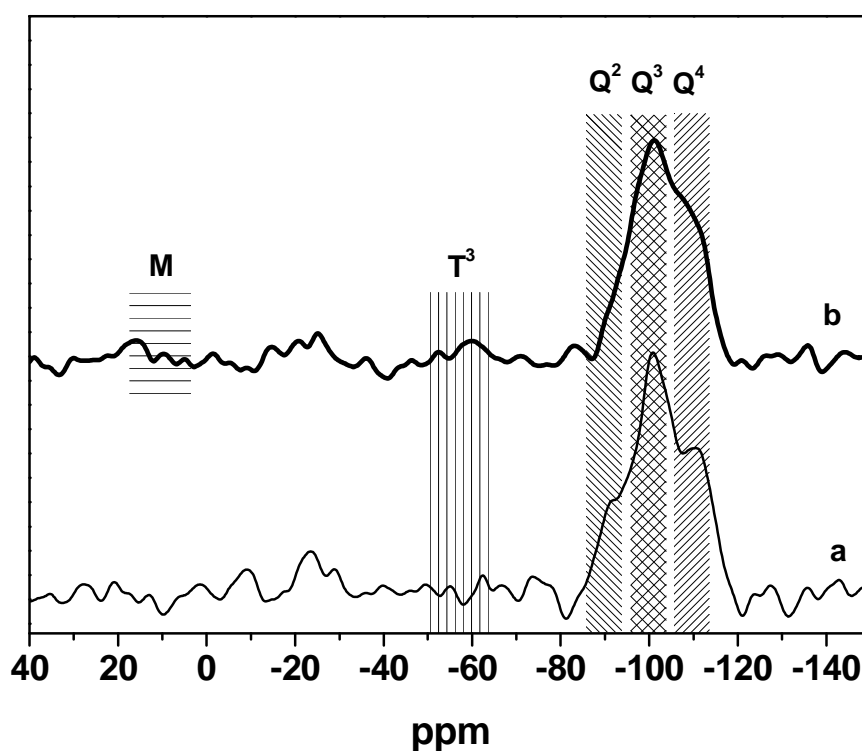


Figure A. 8 : spectre RMN CP-MAS ^{29}Si du matériau Pt@SBA15. Evolution en cours de synthèse. **a** : support SBA-15 après greffage du complexe de platine ; **b** : matériau final Pt@SBA15.

Notations utilisées pour designer les atomes de silicium : Q^n : $\text{Si}(\text{OSi})_n(\text{OH})_{4-n}$; T^m : $\text{Si}(\text{R})(\text{OSi})_m(\text{OH})_{3-m}$ et M : $\text{Si}(\text{R})_3(\text{OSi})$

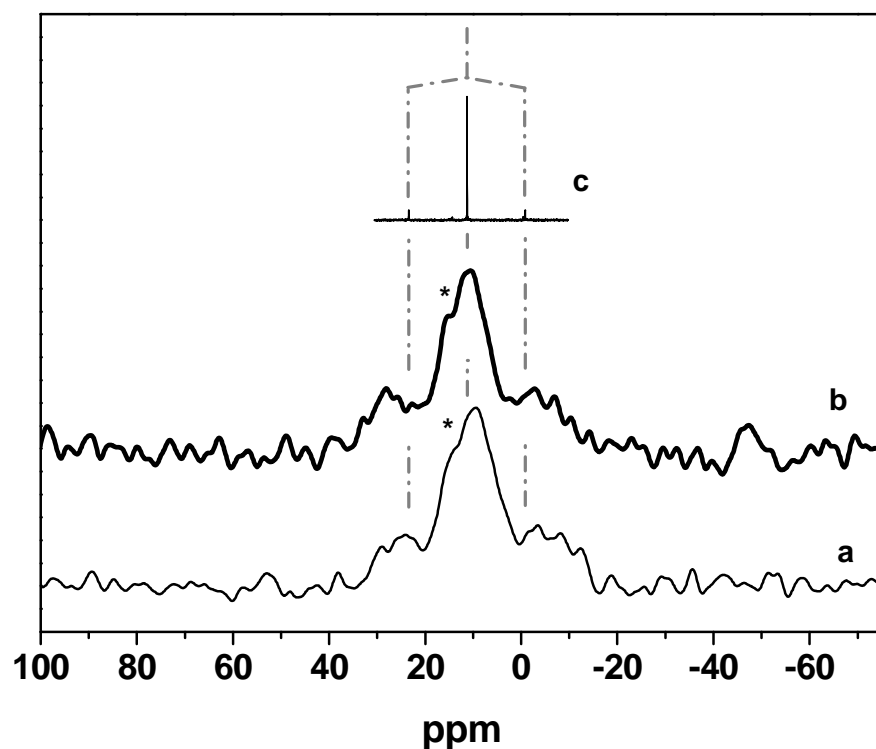


Figure A. 9 : spectre RMN CP-MAS ^{31}P du matériau Pt@SBA15. Evolution en cours de synthèse et comparaison avec le spectre RMN ^{31}P en solution du complexe moléculaire de platine. **a** : support SBA-15 après greffage du complexe de platine ; **b** : matériau final Pt@SBA15 ; **c** : RMN liquide (CD_2Cl_2) du complexe moléculaire.

4. Données quantitatives brutes des matériaux de type SBA-3, PMOS et SBA-15

Tableau A. 2 : données d'analyse élémentaire des matériaux hybrides

Echantillon	Pt	P	Cl	C	Sn	Résidu à 1000°C
	% _{mass}	% _{mass}	% _{mass}	% _{mass}	% _{mass}	% _{mass}
SBA-3mod.	0	0	0,3	9,9	-	82,3
Pt@PMOS-16	1,2	0,33	0,6	11,7	-	84,0
Pt-Sn@PMOS-16	1,1	0,32	0,7	11,6	0,77	83,7
Pt@PMOS-19	2,5	0,75	1,5	13,3	-	79,2
Pt-Sn @PMOS-19	2,3	0,68	1,8	12,8	1,47	80,5
Pt@PMOS-20	2,0	0,54	0,9	12,9	-	82,4
Pt@PMOS-21	2,1	0,54	0,9	12,7	-	83,8
Pt@SBA15	2,2	0,72	0,9	8,4	-	88,7
Pt-Sn @SBA15	2,2	0,67	1,4	8,2	1,13	87,1

5. Réactivité stœchiométrique des matériaux hybrides

5.1 Diffraction des rayons-X

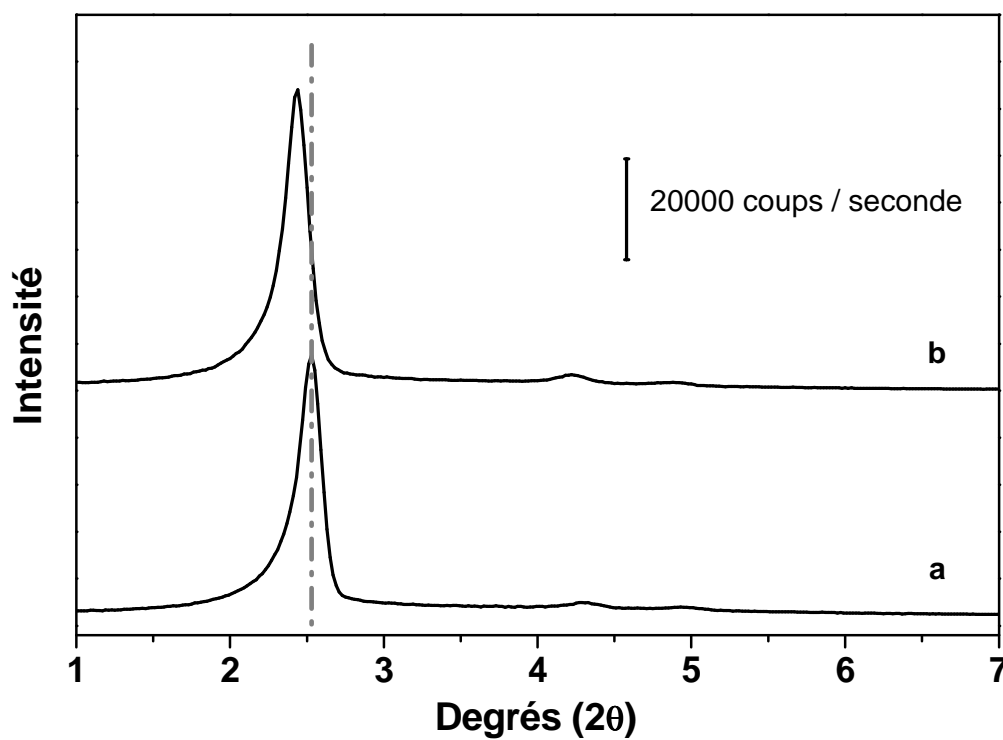


Figure A. 10 : diffractogrammes de rayons X des matériaux Pt@PMOS-16 et Pt-Sn@PMOS-16. **a** : Pt@PMOS-16 (1,2% Pt) et **b** : Pt-Sn@PMOS-16 (1,1% Pt)

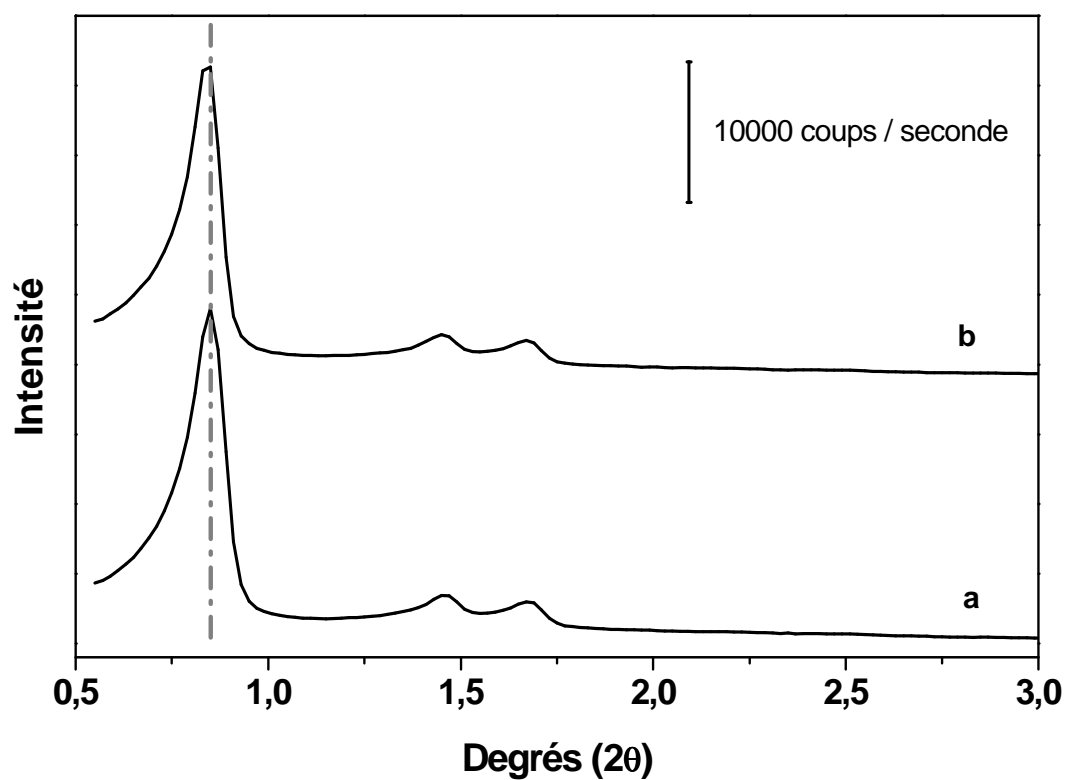


Figure A. 11 : diffractogrammes de rayons X des matériaux et Pt@SBA15 et Pt-Sn@SBA15. **a** : Pt@ SBA15 (2,2% Pt) et **b** : Pt-Sn@ SBA15 (1,9% Pt).

5.2 Porosimétrie par adsorption d'azote

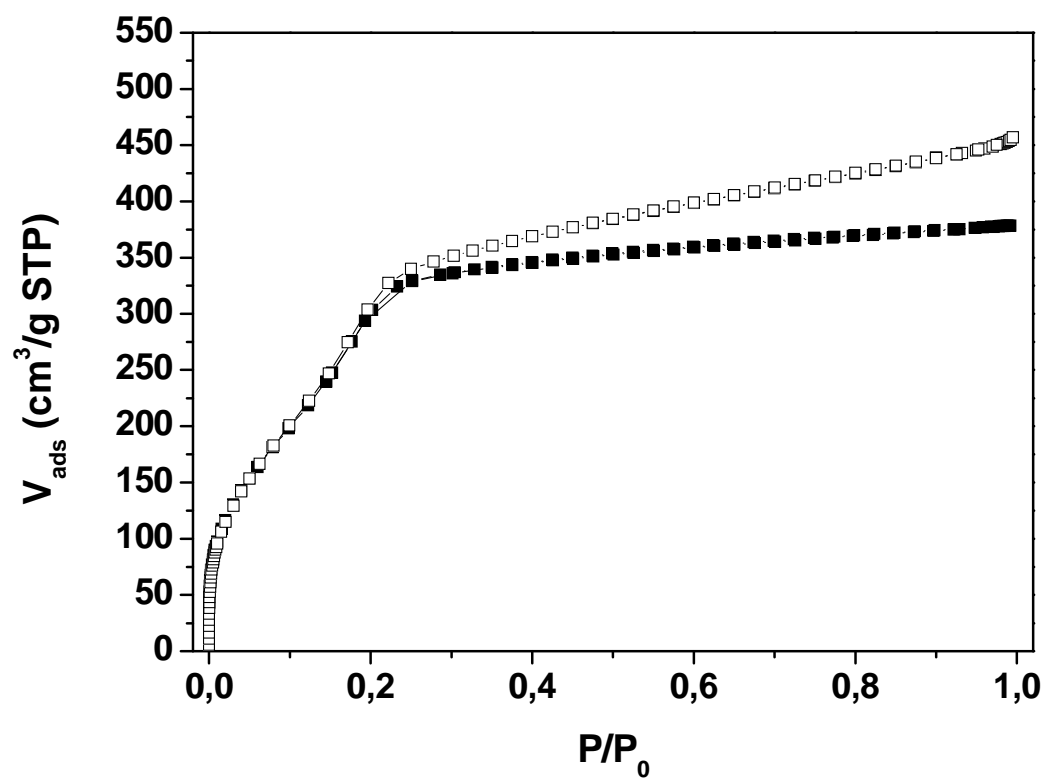


Figure A. 12 : isothermes d'adsorption – désorption d'azote à 77 K du matériau Pt@PMOS-16. Evolution des isothermes durant la réaction stœchiométrique. -■- : Pt@PMOS-16 et -□- : Pt-Sn@PMOS-16.

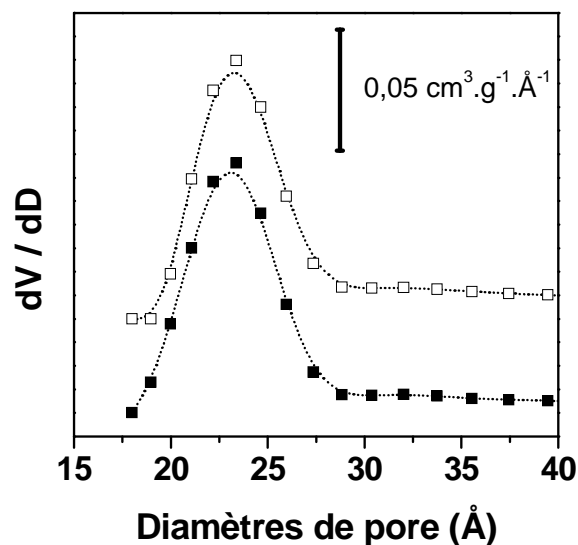


Figure A. 13 : évolution de la distribution des diamètres de pores des matériaux Pt@PMOS pendant la réaction stœchiométrique. Modélisation BdB. -■- : Pt@PMOS-16 et -□- : Pt-Sn@PMOS-16

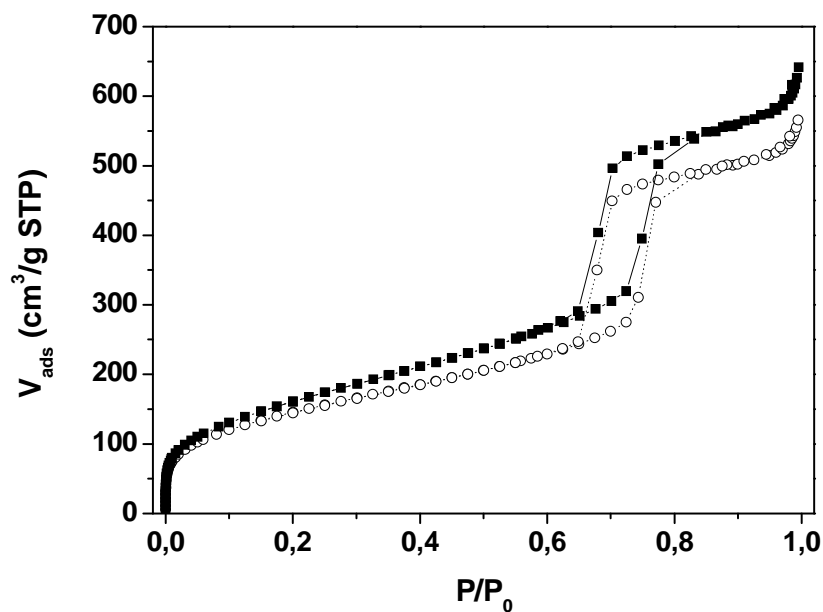


Figure A. 14 : isothermes d'adsorption – désorption d'azote à 77 K du matériau Pt@SBA15. Evolution des isothermes durant la réaction stœchiométrique. -□- : Pt@SBA15 et -■- : Pt-Sn@SBA15

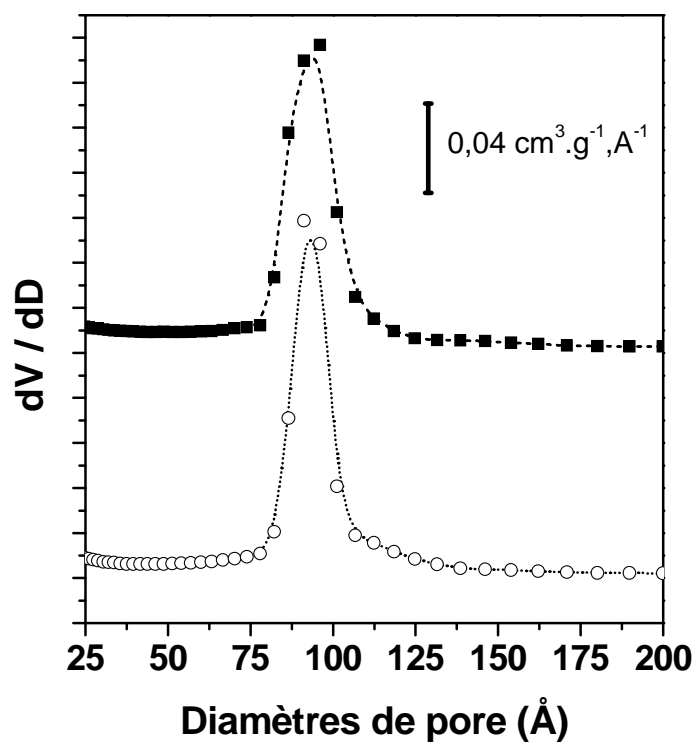


Figure A. 15 : évolution de la distribution des diamètres de pores du matériau Pt@SBA15 durant la réaction stœchiométrique. Modélisation BdB. -□- : Pt@SBA15 et -●- : Pt-Sn@SBA15

5.3 Résonance magnétique nucléaire du silicium

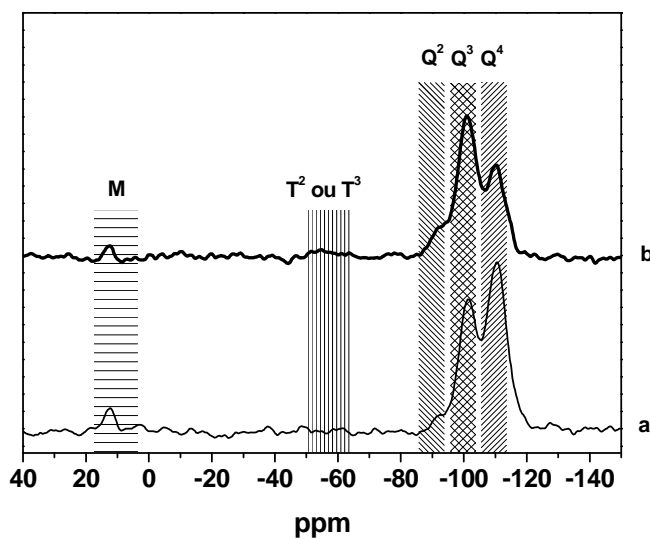


Figure A. 16 : spectre RMN CP-MAS ^{29}Si des matériaux Pt@PMOS-19 et Pt-Sn@PMOS-19. **a** : Pt@PMOS-19 ; **b** : Pt-Sn@PMOS-19

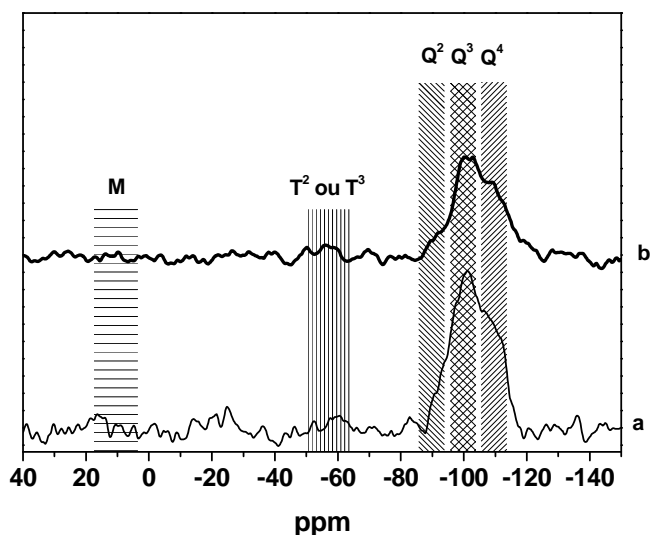


Figure A. 17 : spectre RMN CP-MAS ^{29}Si des matériaux Pt@SBA15 et Pt-Sn@SBA15. **a** : Pt@SBA15 ; **b** : Pt-Sn@SBA15

Notations utilisées pour designer les atomes de silicium : Q^n : $\text{Si}(\text{OSi})_n(\text{OH})_{4-n}$; T^m : $\text{Si}(\text{R})(\text{OSi})_m(\text{OH})_{3-m}$ et M : $\text{Si}(\text{R})_3(\text{OSi})$

6. Représentations « t-plot » des familles de matériaux hybrides

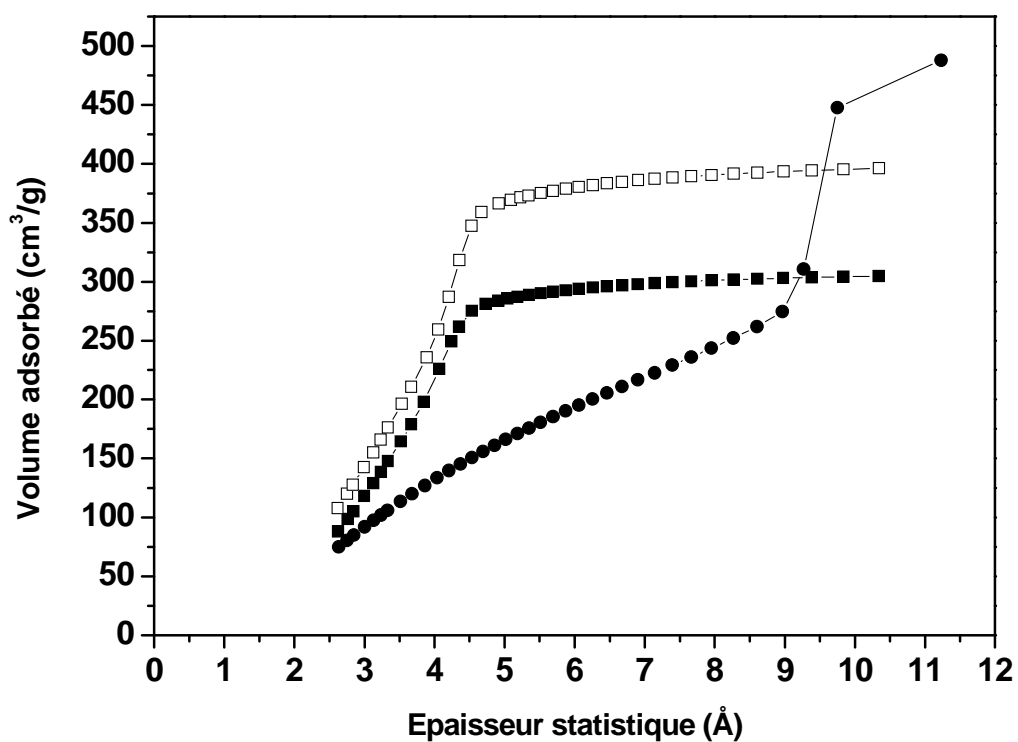


Figure A. 18 : représentations « t-plot » des isothermes d'adsorption d'azote des matériaux hybrides. -□- : SBA-3mod, -■- : Pt @PMOS-19 et -●- : Pt@SBA15

ANNEXE B

SPECTROSCOPIE EXAFS

1 Fichiers typiques de calcul et d'édition de FEFF8

Les fichiers « input » pour FEFF8 peuvent servir au calcul des fonctions théoriques de phase et d'amplitude pour un atome donné dans l'environnement d'un atome absorbeur particulier comme le platine ou l'étain. L'exemple suivant concerne le calcul pour un atome de chlore situé à 2,27 Å de l'atome absorbeur Pt au seuil LIII :

```
TITLE Pt-Cl 2,27 Ang
```

```
POTENTIALS
```

```
0 78 Pt
```

```
1 17 Cl
```

```
HOLE 4 1.0
```

```
PRINT 0 0 0 0 3
```

```
ATOMS
```

```
0.0 0.0 0.0 0
```

```
2.27 0.0 0.0 1
```

```
END
```

Nous trouvons sur la première ligne un titre permettant d'identifier le calcul à exécuter : ici c'est « Pt-Cl 2,27 Å ». Pour le calcul des potentiels autour de l'atome absorbeur et ses voisins, dans les lignes suivantes sont définis les divers atomes impliqués : « 0 » désigne l'absorbeur que le programme reconnaît par son numéro atomique (ici 78 pour le platine). Pour une meilleure lisibilité, le symbole Pt a été inscrit en fin de ligne. Les lignes suivantes définissent les atomes voisins. Comme le programme sert à calculer uniquement des phases et des amplitudes, nous n'utilisons qu'une ligne pour l'atome voisin visé : ici c'est

le chlore, définit comme l'atome « 1 » et identifié par 17 suivi de son symbole (indiqué pour information mais non utilisé par le programme).

Nous trouvons ensuite la définition du seuil : ici c'est LIII identifié par le chiffre 4 (1 = K, 2 = LI, 3 = LII, 4 = LIII, 5 = MI, etc.). Le chiffre 1 qui suit, indique que le facteur de réduction S_0^2 calculé par le programme ne subit aucun ajustement de mise à l'échelle. Il est fixé à 1 pour toutes les simulations de ce manuscrit.

La ligne « PRINT 0 0 0 0 0 3 » indique que seul le résultat du calcul du dernier des 6 modules de FEFF8 est édité.

La ligne ATOMS annonce que les lignes suivantes définissent la position en coordonnée cartésienne (x, y, z) des atomes pour le calcul des potentiels : à l'origine situé donc à 0.00 0.00 0.00 se trouve l'atome absorbeur dont la nature est spécifiée en fin de ligne par le « 0 » (il s'agit ici du platine). Puis, la ligne suivante place à 2,27 Å sur l'axe des x l'atome « 1 » qui est dans cet exemple le « 17 » (le chlore).

Le programme édite alors un fichier résultats feff0001.dat qui est un fichier texte que l'on renomme, typiquement pour l'exemple FEFF-Pt-Cl-227LII.txt. Le programme RoundMidnightRev peut alors le lire et l'exploiter directement pour en tirer les fonctions d'amplitude et de phase, le libre parcours moyen et le facteur de réduction en utilisant les différentes colonnes qu'il contient en sautant les 14 lignes de commentaires et de définition des colonnes (Colonne 1 = k, colonne 3 = amplitude, colonne 4 = phase, colonne 5 = S_0^2 , et colonne 6 = λ).

Le fichier édité à la suite du calcul est le suivant :

```

Pt-Cl 2,27 Ang                                     Feff 8.20
POT  Non-SCF, core-hole, AFOLP (folp(0)= 1.150)
Abs   Z=78 Rmt= 1.374 Rnm= 1.703 L3 shell
Pot 1 Z=17 Rmt= 1.236 Rnm= 1.532
Gam_ch=5.171E+00 H-L exh
Mu= 7.316E-01 kf=1.649E+00 Vint=-9.624E+00 Rs_int= 2.200
PATH Rmax= 2.293, Keep_limit= 0.00, Heap_limit 0.00 Pwcrit= 2.50%
Path   1      icalc      2
-----
  2   1.000   2.2700   3.0654   0.73158 nleg, deg, reff, rnrnav(bohr), edge
      x       y       z   pot at#
      0.0000   0.0000   0.0000   0  78 Pt      absorbing atom
      2.2700   0.0000   0.0000   1  17 Cl
      k   real[2*phc]   mag[feff]   phase[feff]   red factor   lambda   real[p]@#
0.000   1.1994E+01   6.9985E-05  -1.0103E+01  1.106E+00  4.8962E+00  1.6613E+00
0.100   1.1993E+01   8.5886E-02  -1.0553E+01  1.106E+00  4.9046E+00  1.6641E+00
0.200   1.1988E+01   1.6852E-01  -1.0993E+01  1.106E+00  4.9295E+00  1.6727E+00
0.300   1.1981E+01   2.4524E-01  -1.1425E+01  1.105E+00  4.9701E+00  1.6869E+00
0.400   1.1971E+01   3.1433E-01  -1.1849E+01  1.104E+00  5.0247E+00  1.7065E+00
.....
.....
.....
13.000   7.4037E+00   1.3287E-01  -2.3090E+01  9.111E-01  1.8245E+01  1.3030E+01
14.000   7.0960E+00   1.0863E-01  -2.3359E+01  9.103E-01  2.0116E+01  1.4026E+01
15.000   6.8038E+00   9.1568E-02  -2.3541E+01  9.113E-01  2.2030E+01  1.5024E+01
16.000   6.5296E+00   8.2977E-02  -2.3721E+01  9.114E-01  2.3984E+01  1.6021E+01
17.000   6.2731E+00   7.4144E-02  -2.3997E+01  9.114E-01  2.5975E+01  1.7019E+01
18.000   6.0265E+00   6.5390E-02  -2.4240E+01  9.109E-01  2.8000E+01  1.8018E+01
19.000   5.7945E+00   5.5337E-02  -2.4541E+01  9.109E-01  3.0056E+01  1.9016E+01
20.000   5.5707E+00   4.4752E-02  -2.4818E+01  9.118E-01  3.2142E+01  2.0015E+01

```

Remarquons que le fichier commence à $k = 0$ et fini à $k = 20$ par pas de 0.1 au début pour finir par des pas de 1.0. Le programme RoundMidnightRev exploite ces données théoriques pour construire le signal EXAFS simulé avec un pas de 0.05 \AA^{-1} .

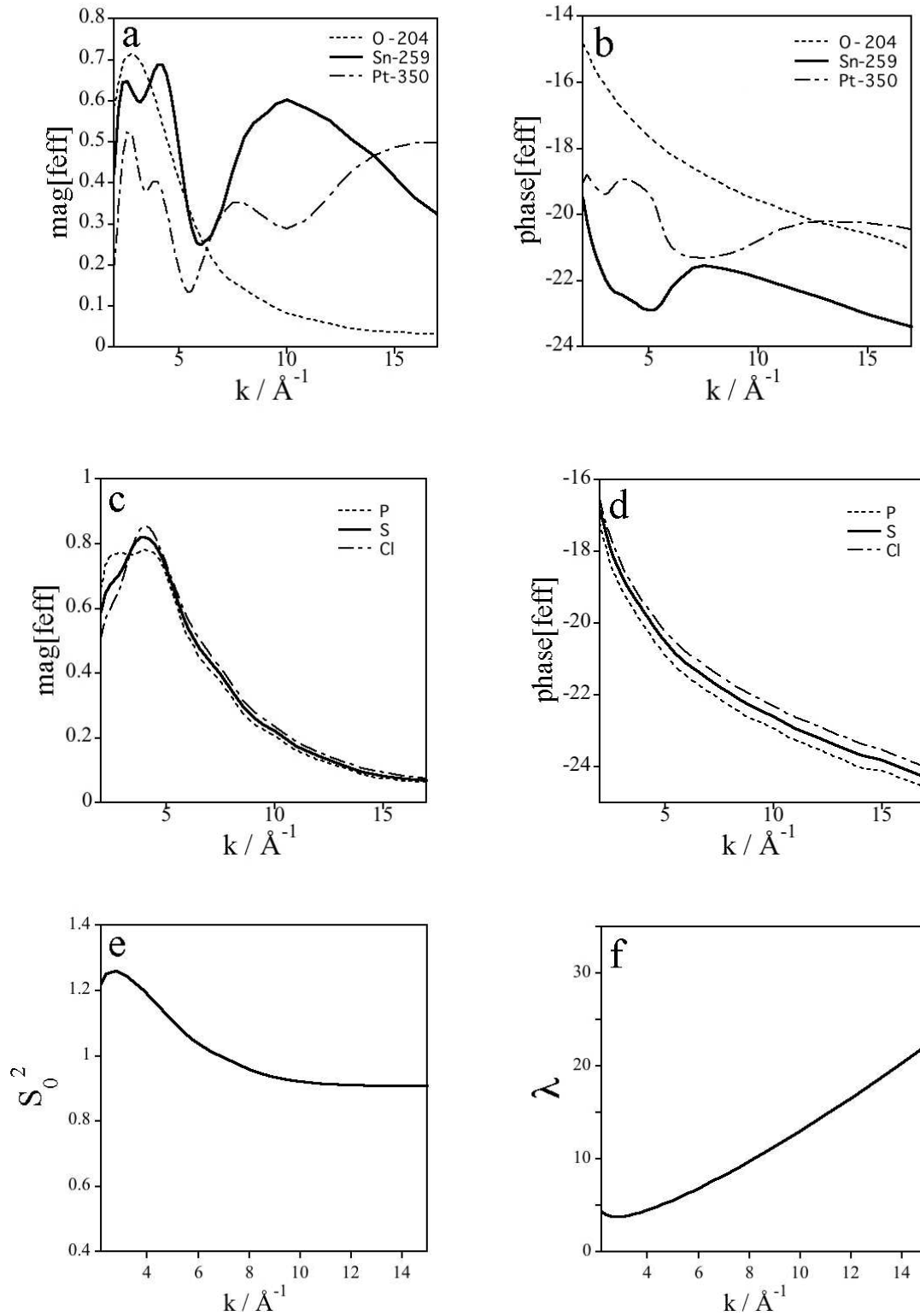


Figure B. 1 : paramètres physiques théoriques calculés par FEFF8 au seuil LIII d'absorption du platine: pour l'oxygène à 2,04 Å, l'étain à 2,59Å et le platine à 3,50 Å et pour le phosphore, le soufre et le chlore à 2,30 Å, a et c : fonctions d'amplitude ; b et d : fonctions de phase ; e et f : facteur de réduction S_0^2 et libre parcours moyen de du photoélectron calculé pour la paire Pt-Cl à 2,30 Å.

2. Simulations des complexes moléculaires modèles

Il s'agit de vérifier si les phases, les amplitudes théoriques, le facteur de réduction et le facteur de libre parcours moyen permettent de calculer des signaux théoriques reproduisant les signaux expérimentaux avec un nombre de voisin, des distances et des paramètres de D-W correspondant à ce qui est connu par diffraction des rayons X.

Dans la suite, la simulation EXAFS d'un composé de structure connue sera calculée d'abord avec les distances et le nombre de voisins fournis par diffraction des rayons X. Nous cherchons ensuite à simplifier le système, puis à introduire la présence fictive d'oxygène dans cette simulation. Les composés modèles étudiés ici sont les complexes supposés analogues aux composés immobilisés dans nos matériaux hybrides. Il s'agit du *cis* et du *trans* $\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, un mélange *cis* et *trans* de $\text{Pt}(\text{Cl})(\text{SnCl}_3)(\text{PPh}_3)_2$ et enfin de $\text{Pt}(\text{acac})_2$.

Les paramètres EXAFS figurant dans les tableaux de cette partie sont :

- N = nombre de voisins diffuseurs équivalents
- R distance absorbeur-diffuseur (Pt ou Sn-X)
- σ^2 facteur Debye-Waller
- ΔE_0 correction de la valeur de l'énergie de seuil
- ν degré de liberté du calcul, avec $\nu = N_{\text{ind}} - N_{\text{par}}$ (N_{par} = nombre de paramètres sur lesquels figurent une incertitude)
- χ^2_{ν} critère de qualité de la simulation

La précision sur les valeurs des paramètres est précédée par le signe \pm , sinon il s'agit d'un paramètre fixé ou encore imposé égal au paramètre situé au-dessus.

2.1 Etude au seuil d'absorption LIII du platine

2.1.1 *cis*-[PtCl₂(PPh₃)₂]

Le signal EXAFS du composé *cis*-[PtCl₂(PPh₃)₂] se caractérise par des oscillations d'environ 0,5 d'amplitudes vers 3 Å⁻¹ amorties régulièrement pour atteindre une intensité de 0,07 vers 14 Å⁻¹ (Figure B. 2 a). La transformée de Fourier est principalement composée d'un pic intense situé à environ 2,0 Å et d'un petit pic vers 4,0 Å (Figure B. 2 b). Il est obtenu par la moyenne de 4 spectres. Au-dessus de 5 Å il n'y a plus de signal et de fait le bruit est faible. Il est estimé par transformée inverse à environ 0,01 dans l'échelle normalisée des amplitudes.

Le composé plan carré *cis*-[PtCl₂(PPh₃)₂] comporte des distances Pt-P (2,2509 et 2,2648 Å) et Pt-Cl (2,333 et 2,3549 Å), issues des données de DRX, toutes différentes les unes des autres ce qui correspond à 4 couches d'atomes différents. Cela fait en principe $1 + 4 \times 3 = 13$ variables (N_{par}). En fixant le nombre de voisins et les distances aux valeurs de la diffraction des rayons X, ce nombre est réduit à 5. Comme il est impossible en EXAFS de distinguer des distances proches de 0,02 Å pour un même type d'atome, il est raisonnable de tenter directement une simulation avec les valeurs moyenne pour Pt-P et Pt-Cl moyenne, soit 2,258 et 2,344 Å. Ceci restreint la simulation à deux couches d'atomes pour lesquels seuls les facteurs de D-W sont à affiner. Il y a alors 3 paramètres variables ($\Delta E_0, \sigma_P^2, \sigma_{Cl}^2$). Dans ce cas, le résidu de calcul ρ vaut 4,93% et la qualité de simulation est $\Delta\chi^2_v = 4,51$; c'est une valeur très élevée (calcul 1, Tableau B. 1).

En revanche, si les distances sont libres de varier le nombre de variable monte alors à 5 ($\Delta E_0, \sigma_P^2, \sigma_{Cl}^2, R_P, R_{Cl}$). Nous obtenons une meilleure simulation ($\rho = 0,60\%$) et $\Delta\chi^2_v = 0,76$ (calcul 2, tableau B.1). Les distances Pt-P et Pt-Cl se stabilisent respectivement à $2,33 \pm 0,02$ et $2,29 \pm 0,03$ Å et les facteurs D-W à $0,002 \pm 0,003$ et $0,003 \pm 0,003$ Å². La modélisation est mathématiquement satisfaisante. Cependant, la distance Pt-Cl est plus courte dans ce calcul que Pt-P ce qui est contraire à la réalité structurale donnée par DRX et par ailleurs, les valeurs de D-W sont déterminées de façon peu précise. Il nous apparaît donc utile de tenter un calcul en imposant le même facteur D-W pour le phosphore et le chlore avec des distances libres pour chacun d'eux ; la qualité de la simulation s'améliore encore un peu avec $\Delta\chi^2_v = 0,71$. La simulation avec une seule distance a été tentée avec le

soufre comme atome moyen (de masse intermédiaire entre P et Cl) ; cela ne donne pas de bon résultats (avec $\Delta\chi^2_v = 1,55$, simulation 3, tableau B.1).

Finalement la meilleure simulation est obtenue en imposant la même distance et le même facteur D-W à ces deux types d'atomes (3 variables ; ΔE_0 , $\sigma_P^2 = \sigma_{Cl}^2$, $R_P = R_{Cl}$) avec $\Delta\chi^2_v = 0,61$ (calcul 4, tableau B.1). Une bien meilleure précision est alors obtenue sur la distance en se contentant de la valeur moyenne $2,307 \pm 0,005 \text{ \AA}$; qui est par ailleurs cohérente avec la DRX ($2,301 \text{ \AA}$).

En ce plaçant dans l'hypothèse de la recherche du nombre de coordination, le nombre de coordination associé au phosphore et au chlore sont laissés libre de varier sans lien entre ces deux paramètres. Les facteurs D-W et les distances sont maintenus égaux pour ces 2 atomes. La simulation ne conduit à un résultat satisfaisant que si la coordination est imposée bien sûr, $\Delta\chi^2_v = 0,91$ (calcul 5, tableau B.1).

Le calcul 6 consiste à tester la robustesse de cette simulation simplifiée par rapport à la présence hypothétique d'oxygène dans la sphère de coordination du platine. Bien sûr, il n'y a pas d'atome d'oxygène voisin dans ce composé moléculaire modèle. Cependant, il est légitime de vérifier si l'ajout d'un atome d'oxygène provoque un abaissement de qualité de simulation lorsque celui-ci n'est pas effectivement présent. Le résultat montre qu'il est en effet possible d'obtenir une simulation très satisfaisante du point de vue mathématique quoique moins bonne que celle sans oxygène ($\Delta\chi^2_v = 0,71$). Le nombre de paramètres rajoutés pénalise un peu la simulation. Il faut aussi analyser les valeurs obtenues pour juger de la qualité du résultat. La distance Pt-O se stabilise autour d'une valeur très élevée de $2,18 \pm 0,05 \text{ \AA}$. Or pour un platine (II), on s'attend à une distance de $2,04 \text{ \AA}$ (dans l'oxyde PtO) voire plus petite ($1,97 \text{ \AA}$) comme dans le complexe $Pt(acac)_2$ (voir plus loin). Il y a donc aucun gain de qualité et la valeur trouvée n'a pas de sens. Ceci nous conforte dans l'idée que l'oxygène ne peut pas être rajouté arbitrairement, son utilité dans la simulation devra être légitimée par une amélioration de la qualité de l'ajustement et de la vraisemblance du résultat.

En résumé, une seule distance de $R_P = R_{Cl} = 2,307 \pm 0,005 \text{ \AA}$ et un seul coefficient de Debye-Waller à $\sigma_P^2 = \sigma_{Cl}^2 = 0,0023 \pm 0,0004 \text{ \AA}^2$ sont nécessaires à la simulation des oscillations EXAFS du complexe *cis*-[PtCl₂(PPh₃)₂]. Les divers tests de simulation

montrent qu'il sera possible de juger de la nécessité d'ajouter de l'oxygène dans le voisinage du platine si cela devait être nécessaire.

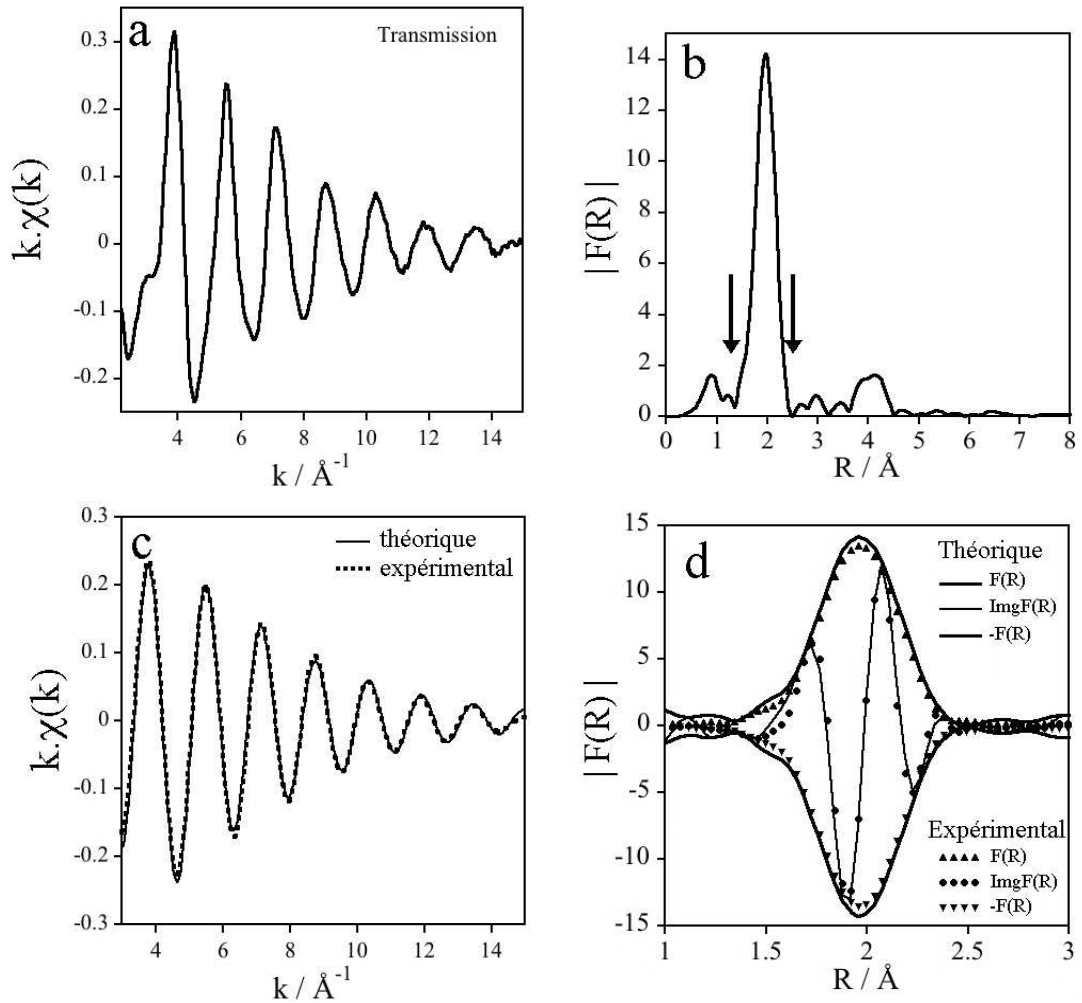


Figure B. 2 : EXAFS du complexe *cis*-[PtCl₂(PPh₃)₂] ; a : oscillations entre 3 et 15 Å⁻¹ (bruit = 0,01) ; b : transformée de Fourier calculée avec une fenêtre de type Kaiser ($\tau = 3,0$) ; c : Filtre de transformée de Fourier du signal expérimental pris entre 1,18 et 2,46 Å et simulation avec $d_{\text{Pt-Cl}} = d_{\text{Pt-P}} = 230,7 \text{ pm}$ et $\sigma_{\text{P}}^2 = \sigma_{\text{Cl}}^2 = 23 \text{ pm}^2$; d : transformée de Fourier inverse du filtre et de la simulation.

Tableau B. 1 : Paramètres de simulation EXAFS du complexe *cis*-[PtCl₂(PPh₃)₂] selon diverses hypothèses de calcul (meilleure simulation indiquée en gras), comparaison avec les données de diffraction des rayons X.

n° du calcul	paire abs-diff ^b	DRX		Paramètres de simulation EXAFS ^a					
		N	R (pm)	N	R (pm)	σ^2 (pm ²)	ΔE_0 (eV)	ν	χ^2
1 ^c	Pt-P	1	225,1	1	225,8	0,0 ± 0,7	6 ; 9 ± 0,7	7	4,51
	Pt-P	1	226,5	1	225,8	0,0			
	P-Cl	1	233,3	1	234,0	0 ± 4			
	Pt-Cl	1	235,5	1	234,0	0			
2 ^d	Pt-P	2	225,8	2	234 ± 2	0 ± 30	7,6 ± 0,7	5	0,76
	Pt-Cl	2	234,4	2	229 ± 3	30 ± 30			
3 ^e	Pt(P&Cl = S)	4	230,1	4	231,0 ± 0,5	33 ± 3	8,0 ± 0,6	7	1,55
4 ^f	Pt-P&Cl	4	230,1	2+2	230,7 ± 0,5	23 ± 4	7,6 ± 0,5	7	0,61
5 ^g	Pt-P	2	230,1	2,6 ± 3,3	231 ± 2	23 ± 7	7,2 ± 2,6	6	0,91
	Pt-Cl	2	-	1,5	231	23			
6 ^h	Pt-P&Cl	-	-	4	231,1 ± 0,5	24 ± 6	8,8 ± 1,3	5	0,71
	Pt-O	-	-	1	218 ± 5	150 ± 400			

a. zone de simulation $k = 3,0 - 15 \text{ \AA}^{-1}$, filtre FT 1,18-2,46 \AA , $N_{\text{ind}} = 10$, pondération en k , niveau de bruit = 0,01 ;

b. absorbeur-diffuseur (Pt-X, X = P, Cl et/ou O) ;

c. simulation avec distance moyenne pour P et Cl ;

d. simulation similaire à la précédente avec les distances moyennes pour P et Cl variables ;

e. phase et amplitude calculées avec l'atome de soufre de masse intermédiaire entre P et Cl ;

f. 2 couches avec 2 P et 2 Cl calculées avec respectivement la phase et l'amplitude de P et Cl pour une même distance et un même facteur D-W ;

g. facteur D-W et distances imposées égales pour les 2 couches de P et de Cl, le nombre de voisins est variable pour chaque couche, N total = 4,1 au lieu de 4 ;

h. nombre de coordination fixé lors du calcul, P et Cl traités en commun dans la simulation 4 et une couche d'un atome oxygène rajoutée avec un facteur D-W variable.

2.1.2 *trans*-[PtCl₂(PPh₃)₂]

Le signal EXAFS du composé *trans*-[PtCl₂(PPh₃)₂] est calculé comme la moyenne de 12 mesures qui se superposent à l'intensité près à celui du complexe *cis*-[PtCl₂(PPh₃)₂]. Le signal est en fait plus amorti et la transformée de Fourier est en conséquence moins intense (hauteur de 8 au lieu de 14) que pour le composé *cis* (Figure B. 3). Ceci doit correspondre à un facteur D-W plus grand que dans le composé *cis*. La suite porte sur les diverses simulations réalisées sur les oscillations correspondant, en transformée de Fourier, au filtre du premier pic entre 1,18 et 2,46 Å et en opérant selon les mêmes hypothèses que pour le composé *cis*.

Le calcul du signal théorique avec les distances de la diffraction rayons X donne un résultat de bonne qualité ($\Delta\chi^2_v = 0,81$, $\sigma_{Cl}^2 = \sigma_P^2 = 0,0060 \pm 0,0009 \text{ Å}^2$; calcul 7, Tableau B. 2). Si les distances et les facteurs D-W sont libres de varier la simulation est de qualité équivalente. On améliore la situation en imposant les facteurs D-W égaux pour le chlore et le phosphore ($\Delta\chi^2_v = 0,43$, calcul 8). Comme précédemment, il est noté que les distances de simulation s'écartent des valeurs données par DRX : les distances Pt-P et Pt-Cl valent respectivement $2,26 \pm 0,01$ et $2,34 \pm 0,01 \text{ Å}$ au lieu de 2,30 et 2,32 Å. La détermination du facteur D-W est peu précise, $\sigma_{Cl}^2 = \sigma_P^2 = 0,001 \pm 0,002 \text{ Å}^2$. Le calcul avec une seule couche d'atomes utilisant le soufre comme atome « moyen » n'est pas satisfaisant à l'instar du complexe *cis* (calcul 9). Finalement, la simulation avec une seule distance et un seul facteur D-W pour les deux types d'atomes conduit à un résultat très satisfaisant, $\Delta\chi^2_v = 0,43$ (calcul 10). La distance moyenne, $R_{Pt-P} = R_{Pt-Cl} = 2,303 \pm 0,009 \text{ Å}$ est cohérente avec la valeur moyenne de la structure donnée par DRX (2,301 Å). Le facteur D-W moyen est effectivement plus grand que dans le composé *cis* : $\sigma_P^2 = \sigma_{Cl}^2 = 0,0062 \pm 0,007 \text{ Å}^2$. La correction d'énergie de seuil $\Delta E_0 = 7,8 \pm 0,7 \text{ eV}$ est identique.

La simulation avec la coordination libre dérive vers une solution insatisfaisante avec une valeur moyenne de distances de $2,289 \pm 0,009 \text{ Å}$, une coordination avec trop de phosphore (3,4), pas de chlore (0,01) et une correction ΔE_0 élevée de 9,2 eV (simulation 11). Finalement, la simulation 12 avec un atome d'oxygène rajouté dans la première sphère donne une qualité de simulation équivalente du point de vue mathématique avec comme dans le cas du composé *cis* une distance Pt-O trop longue pour être vraisemblable (2,20 Å) et un ΔE_0 élevée (9,0 eV).

Il apparaît donc que le signal EXAFS du composé *trans*-[PtCl₂(PPh₃)₂] peut être simulé essentiellement de la même façon que celui du composé *cis*. La principale différence réside dans le facteur D-W plus élevé en cohérence avec l'amortissement plus grand des oscillations. Notons que la correction sur l'énergie de seuil ΔE_0 est très comparable, 0,2 eV, ce qui est inférieur à la précision sur le paramètre et en dessous de la résolution du monochromateur à cette énergie (~1 eV). Dans les deux études, les atomes Cl et du P ne peuvent être différenciés. Il est préférable de calculer le signal avec la distance moyenne des voisins P et Cl en utilisant toutefois les phases et les amplitudes de ces atomes plutôt que celle d'un atome moyen (le soufre). Il apparaît impossible de caractériser la quantité relative d'atome de phosphore et de chlore dans la sphère de coordination du platine. Le test sur la présence d'oxygène conduit à la même conclusion que pour le complexe *cis*, ce sont des considérations portant sur la valeur de ΔE_0 et sur la distance Pt-O simulée qui nous permettrons de l'inclure si nécessaire.

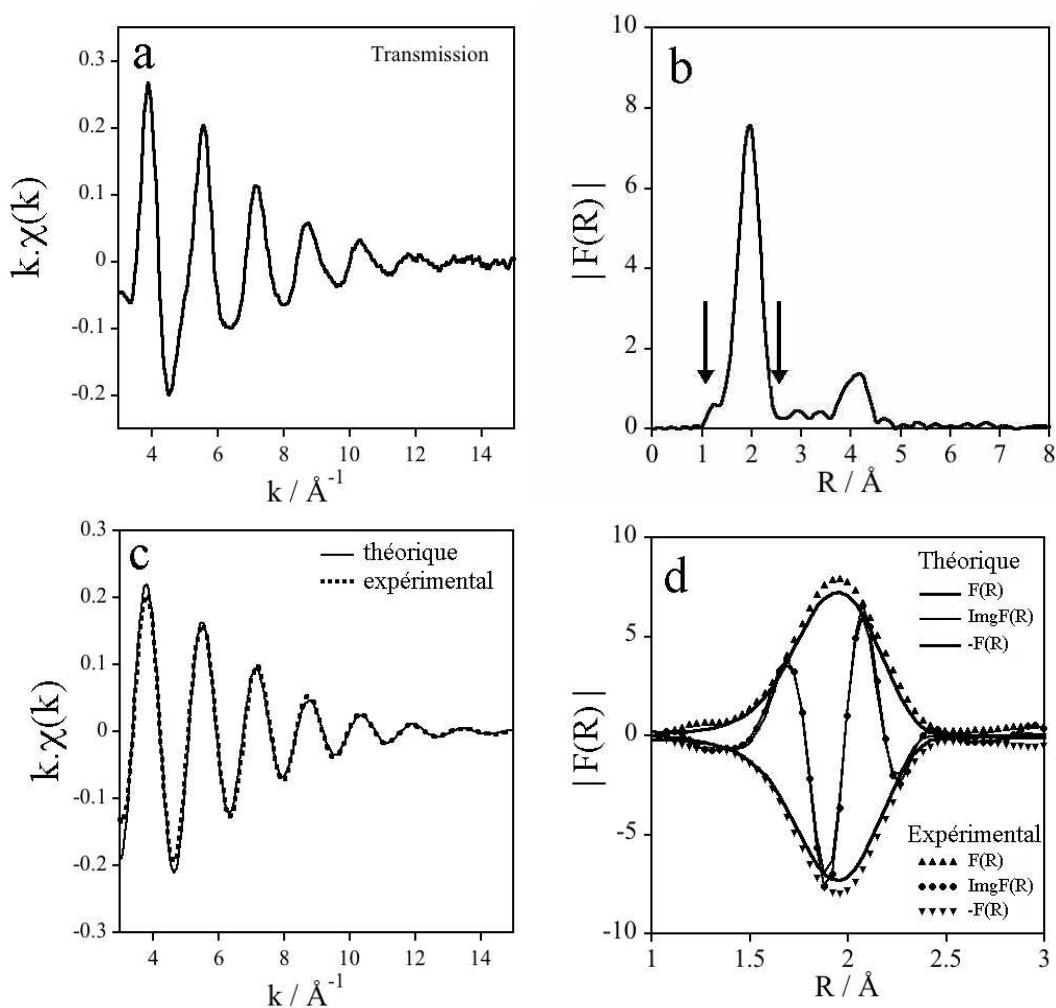


Figure B. 3 : EXAFS du complexe *trans*-[PtCl₂(PPh₃)₂] ; a : oscillations entre 3 et 15 Å⁻¹ (bruit = 0,01) ; b : transformée de Fourier calculée avec une fenêtre de type Kaiser ($\tau = 3,0$) ; c : Filtre de transformée de Fourier du signal expérimental pris entre 1,18 et 2,46 Å et simulation avec $d_{\text{Pt-Cl}} = d_{\text{Pt-P}} = 230,3$ pm et $\sigma_{\text{P}}^2 = \sigma_{\text{Cl}}^2 = 62$ pm² ; d : transformée de Fourier inverse du filtre et de la simulation.

Tableau B. 2 : Paramètres de simulation EXAFS du complexe *trans*-[PtCl₂(PPh₃)₂] selon diverses hypothèses de calcul (meilleure simulation indiquée en gras), comparaison avec les données de diffraction des rayons X.

n° du calcul	paire abs-diff ^b	DRX		Paramètres de simulation EXAFS ^a					
		N	R (pm)	N	R (pm)	σ^2 (pm ²)	ΔE_0 (eV)	ν	χ^2
7 ^c	Pt-P	2	230,0	2	230,0	60 ± 9	7,8 ± 0,7	8	4,51
	P-Cl	2	231,9	2	231,9				
8 ^d	Pt-P	2	230,0	2	226 ± 1	10 ± 20	7,5 ± 0,7	6	0,76
	Pt-Cl	2	231,9	2	234 ± 1	10			
9 ^e	Pt(P&Cl = S)	4	230,1	4	230,5 ± 0,9	68 ± 8	8,1 ± 0,7	7	1,55
10 ^f	Pt-P&Cl	4	230,1	2+2	230,3 ± 0,9	62 ± 7	7,8 ± 0,7	7	0,61
11 ^g	Pt-P	2	230,1	3,4 ± 0,3	228,9 ± 0,9	59 ± 11	9,2 ± 0,7	5	0,91
	Pt-Cl	2	-	0,001 ± 3,6	228,9	59			
12 ^h	Pt-P&Cl	-	-	4	231 ± 1	60 ± 12	9,0 ± 1,1	5	0,71
	Pt-O	-	-	1	220 ± 9	100 ± 500			

a. zone de simulation $k = 3,0 - 15 \text{ \AA}^{-1}$, filtre FT 1,18-2,46 \AA , $N_{\text{ind}} = 10$, pondération en k , niveau de bruit $\varepsilon = 0,01$;

b. absorbeur-diffuseur (Pt-X, X = P, Cl et/ou O) ;

c. simulation avec distance moyenne pour P et Cl ;

d. simulation similaire à la précédente avec les distances moyennes pour P et Cl variables ;

e. phase et amplitude calculées avec l'atome de soufre de masse intermédiaire entre P et Cl ;

f. 2 couches avec 2 P et 2 Cl calculées avec respectivement la phase et l'amplitude de P et Cl pour une même distance et un même facteur D-W ;

g. facteur D-W et distances imposées égales pour les 2 couches de P et de Cl, le nombre de voisins est variable pour chaque couche, N total = 3,4 au lieu de 4 ;

h. nombre de coordination fixé lors du calcul, P et Cl traités en commun dans la simulation 4 et une couche d'un atome oxygène rajoutée avec un facteur D-W variable .

2.1.3 *cis-trans*-[Pt(Cl)(SnCl)₃(PPh₃)₂]

La simulation est plus délicate pour ce composé du fait de la présence d'un atome beaucoup plus lourd, l'étain, dont les fonctions de phase et d'amplitude ont une dépendance en k plus complexe que celle du chlore ou du phosphore (Figure B. 1). Cet atome supplémentaire est situé à une distance de 2,5911 Å dans le composé *trans* répertorié en DRX. De plus, l'atome de chlore et les deux atomes de phosphore liés au platine sont situés à des distances très différentes, respectivement, 2,333, 2,3166 et 2,2572 Å. Tous ces voisins génèrent des signaux de fréquence proche propices aux interférences. Le pic principal de la transformée de Fourier présente un épaulement entre 2,3 et 2,7 Å, qui n'existe pas dans le signal des complexes *cis* et *trans* de PtCl₂(PPh₃)₂ (Figure B. 4). Cette forme caractéristique de pic et, parallèlement, la diminution d'intensité des oscillations EXAFS entre 6 et 8 Å⁻¹ reflètent la présence d'interférences destructives.

La simulation réalisée à partir des distances données par DRX est effectuée en supposant que le facteur D-W des 2 atomes de phosphore et de celui du chlore est identique (calcul 13, Tableau B. 3). P₂ étant le phosphore *trans* au chlore, leur distance au platine sont très comparables et ont été prises égales à la moyenne des deux valeurs. La minimisation conduit à une simulation de qualité médiocre avec un résidu de 2,73% et une qualité $\Delta\chi^2_v$ de 1,22. Le facteur D-W pour les atomes de phosphore et de chlore est plus proche du complexe *cis*-PtCl₂(PPh₃)₂ que son isomère. Le facteur D-W pour l'étain est plus grand que pour P et Cl ce qui est cohérent avec une masse et une distance plus grande. Il faut maintenant évaluer la possibilité de simuler le spectre avec deux voire une seule distance pour P₁, P₂ et Cl (simulation 14 et 15, Tableau B. 3).

La simulation 14 est réalisée avec une couche pour P₁ et une autre regroupant P₂ et Cl à la même distance, la simulation obtenue est de bonne qualité ($\Delta\chi^2_v = 0,54$) avec un facteur D-W qui n'augmente pas significativement. Les distances trouvées pour ces deux premières couches sont $2,24 \pm 0,06$ et $2,31 \pm 0,01$ Å et le voisin étain est situé à $2,599 \pm 0,009$ Å, ce qui est en bon accord avec la structure DRX. La correction de l'énergie de seuil diminue et tombe dans la gamme 7,5 à 9,2 eV trouvée dans les cas précédents.

La simplification maximale est réalisée dans la simulation 15 en imposant à la même distance les atomes de chlore et de phosphore dans une couche, et, dans une autre, l'étain avec des paramètres indépendants. Cette simulation, la meilleure, donne une bonne qualité

d'ajustement ($\Delta\chi^2_v = 0,47$) et reste en accord avec la structure cristallographique. Ce calcul montre que l'on peut très bien se passer de différencier les atomes de chlore et de phosphore même dans le cas où l'atome d'étain est présent dans la sphère de coordination du platine. La compensation se fait en prenant une distance moyenne et un facteur D-W plus élevé rendant compte de la distribution de distance de ces atomes autour du platine. Enfin, cette simulation se fait avec un nombre de paramètres de 5 et un degré de liberté de 8. Cela une marge confortable et nécessaire dans la recherche de couches supplémentaires dans des composés inconnus.

La simulation 16 réalisée à partir de la simulation 15 en imposant une coordination totale de 4 et une proportion variable d'étain, teste la sensibilité de la méthode à évaluer le nombre d'atomes d'étain insérés dans la liaison Pt-Cl. On trouve en fait que le nombre de chlores et de phosphores est calculé à 0,3 (10%) près, tout comme l'étain ($1,0 \pm 0,3$), ce qui amène une précision relative sur la détermination de ce dernier à 30%.

La simulation 17 évalue la possibilité de reconnaître la présence d'oxygène. Le calcul conduit à une amélioration mathématique de la simulation mais fournit une distance Pt-O de 2,93 Å bien trop importante. Ceci nous conforte dans la possibilité de reconnaître la présence réelle d'oxygène, le cas échéant, même en présence d'étain.

En conclusion, la simulation des oscillations EXAFS du complexe bi-métallique est possible et nécessite à peu près le même nombre de paramètres qu'en absence d'étain. Il apparaît dans tous les essais que la caractérisation de l'étain est possible avec une détermination de la distance Pt-Sn à 0,01 Å près. Par ailleurs, l'étude de la présence éventuelle d'un atome d'oxygène est possible comme dans le cas des environnements sans étain.

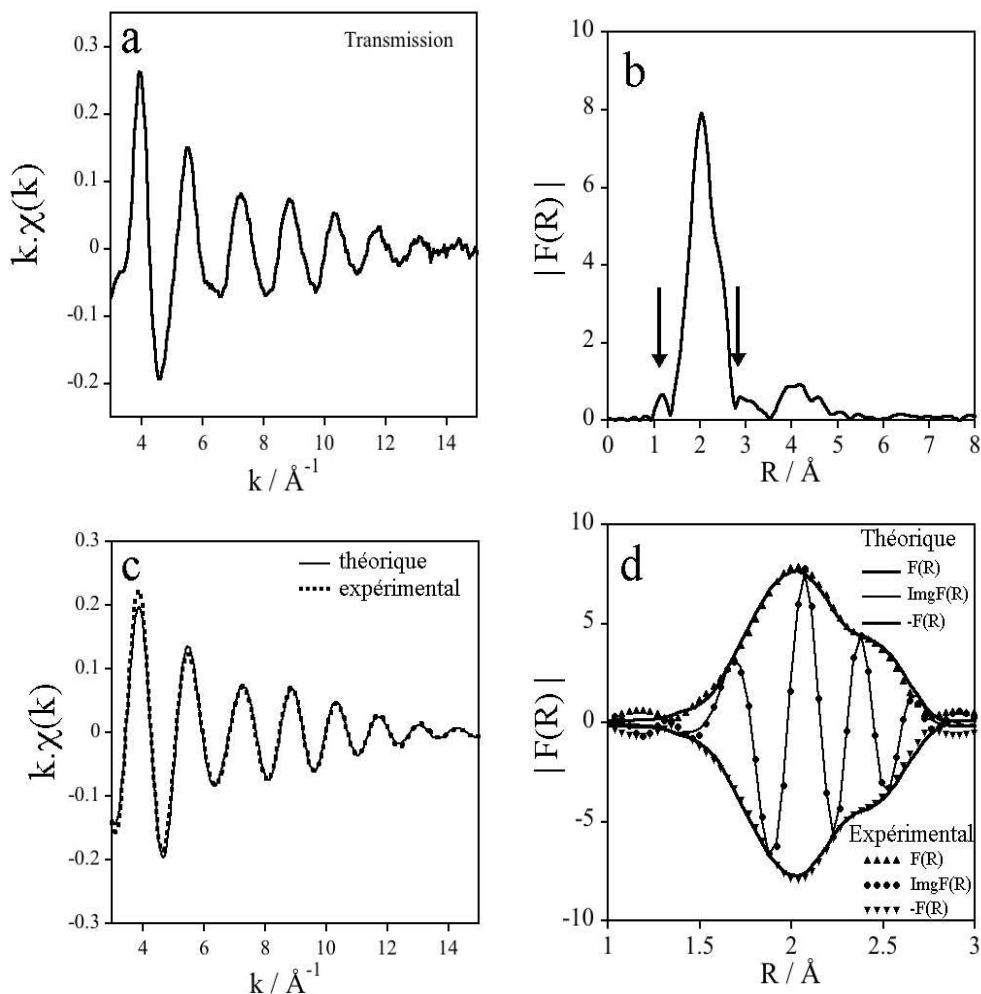


Figure B. 4 : EXAFS du complexe $\text{Pt}(\text{Cl})(\text{SnCl})_3(\text{PPh}_3)_2$; a : oscillations entre 3 et 15 \AA^{-1} (bruit = 0,01) ; b : transformée de Fourier calculée avec une fenêtre de type Kaiser ($\tau = 3,0$) ; c : Filtre de transformée de Fourier du signal expérimental pris entre 1,05 et $2,77 \text{ \AA}$ et simulation avec $d_{\text{Pt-Cl}} = d_{\text{Pt-P1}} = d_{\text{Pt-P2}} = 229,1 \text{ pm}$ et $\sigma_{\text{P}}^2 = \sigma_{\text{Cl}}^2 = 56 \text{ pm}^2$, $d_{\text{Pt-Sn}} = 259,8 \text{ pm}$ et $\sigma_{\text{Sn}}^2 = 35 \text{ pm}^2$; d : transformée de Fourier inverse du filtre et de la simulation.

Tableau B. 3 : Paramètres de simulation EXAFS du complexe [Pt(Cl)(SnCl)₃(PPh₃)₂] selon diverses hypothèses de calcul (meilleure simulation indiquée en gras), comparaison avec les données de diffraction des rayons X.

n° du calcul	paire abs-diff ^b	DRX		Paramètres de simulation EXAFS ^a					
		N	R (pm)	N	R (pm)	σ^2 (pm ²)	ΔE_0 (eV)	ν	χ^2_{ν}
13 ^c	Pt-P ₁	1	225,7	1	225,7	28 ± 2	9,50 ± 0,08	10	1,24
	Pt-P ₂	1	231,7	1	231,7	28			
	P-Cl	1	233,3	1	233,3	28			
	Pt-Sn	1	259,1	1	259,1	39 ± 2			
14 ^d	Pt-P ₁ &P ₂ &Cl	3	229,7	2,95 ± 0,3	228,2 ± 0,8	64 ± 12	9,30 ± 0,6	5	0,77
	Pt-Sn	1	259,1	1,05	260 ± 1	36 ± 13			
15 ^e	Pt-P ₁ &P ₂ &Cl	1+1+1	229,7	1+1+1	229,1 ± 0,8	56 ± 8	8,6 ± 0,6	7	0,53
	Pt-Sn	1	259,1	1	259,8 ± 0,9	35 ± 8			
16 ^f	Pt-P ₁ &P ₂ &Cl	3	229,7	1+1+1	228,1 ± 0,5	58 ± 8	7.7	7	0,71
	Pt-Sn	1	259,1	1	259,7 ± 0,9	33 ± 8			
17 ^g	Pt-P ₁ &P ₂ &Cl	3	229,7	3	229,6 ± 0,8	55 ± 8	9,1 ± 0,6	5	0,47
	Pt-Sn	1	259,1	1	259,7 ± 0,9	35 ± 8			
	Pt-O	-	-	1	293 ± 7	70 ± 120			

a. zone de simulation $k = 3,0 - 15 \text{ \AA}^{-1}$, filtre FT 1,07-2,77 $N_{\text{ind}}=12$, pondération en k , niveau de bruit $\epsilon = 0,01$;

b. absorbeur-diffuseur (Pt-X, X = P, Cl, Sn et/ou O) ;

c. simulation avec distance moyenne pour P et Cl ;

d. simulation similaire à la précédente avec les distances variables en considérant une seule distance moyenne égale pour P₁, P₂ et Cl ;

e. comme pour 10 en considérant le nombre de coordination égale à 4 ;

f. comme pour e en considérant une coordination totale de 4 et une proportion variable d'étain ;

g. nombre de coordination fixé lors du calcul, P et Cl traités en comme dans e et une couche d'un atome oxygène rajoutée avec un facteur D-W variable.

2.1.4 Pt(P{acac})₂

Le complexe plan carré bis-acétylacétonatoplatine(II) est utilisé ici comme référence pour la simulation d'une distance Pt-O dans la première sphère de coordination du platine avec 2 atomes à 1,9759 Å et 2 autres à 2,0091 Å. Le signal EXAFS présente, sur une fenêtre de 3 à 15 Å⁻¹ 6 oscillations au lieu de 7 pour les composés précédents (Figure B. 5 a). Elles paraissent plus complexes avec un bruit plus important que dans les cas précédents (0,014 au lieu de 0,010). La transformée de Fourier est constituée d'un premier pic intense qui est situé entre 1,0 et 2,09 Å culminant vers 1,65 Å. Il est attribué à la contribution des quatre atomes d'oxygène premiers voisins. Le reste du signal situé entre 2,4 et 3,4 est dû aux atomes de carbone du ligand d'acétylacétonate situés à une distance moyenne de 2,8855 Å d'après les données cristallographiques. Cette région du spectre devrait aussi contenir les premiers chemins de diffusion multiple ; elle n'est pas traitée ici car l'étude est limitée à la première sphère de coordination.

La simulation a été tentée avec diverses hypothèses comme dans les cas précédents soit avec les distances cristallographiques, puis avec 2 distances Pt-O et une même valeur du facteur D-W, ou encore avec une seule distance et un seul facteur D-W (calculs 18 à 20, Tableau B. 4). Ici aussi, c'est la simulation avec une couche pour 4 atomes d'oxygène une distance moyenne de $1,97 \pm 0,02$ et $\sigma^2 = 0,0021 \pm 0,0009$ Å² qui donne la simulation de meilleure qualité ($\Delta\chi^2_v = 0,95$). Notons que la valeur de correction d'énergie de seuil est similaire à celle trouvée dans les simulations précédentes ($7,9 \pm 0,8$ eV).

Les autres essais portent sur la possibilité de faire apparaître un atome fictif de type Cl ou P dans le voisinage d'atomes d'oxygène. Le calcul 21 est une simulation où les nombres de coordination des oxygènes et chlores sont libres, tandis que le calcul 22 implique 0,75 chlores et une coordination totale de 4. L'ajout d'un atome de ce type est possible en améliorant considérablement le critère de qualité de la simulation. Cependant cette distance est dans tous les cas beaucoup trop courte pour le chlore ou le phosphore et la correction d'énergie de seuil sort de la gamme 7,5 à 9,2 eV des essais précédents.

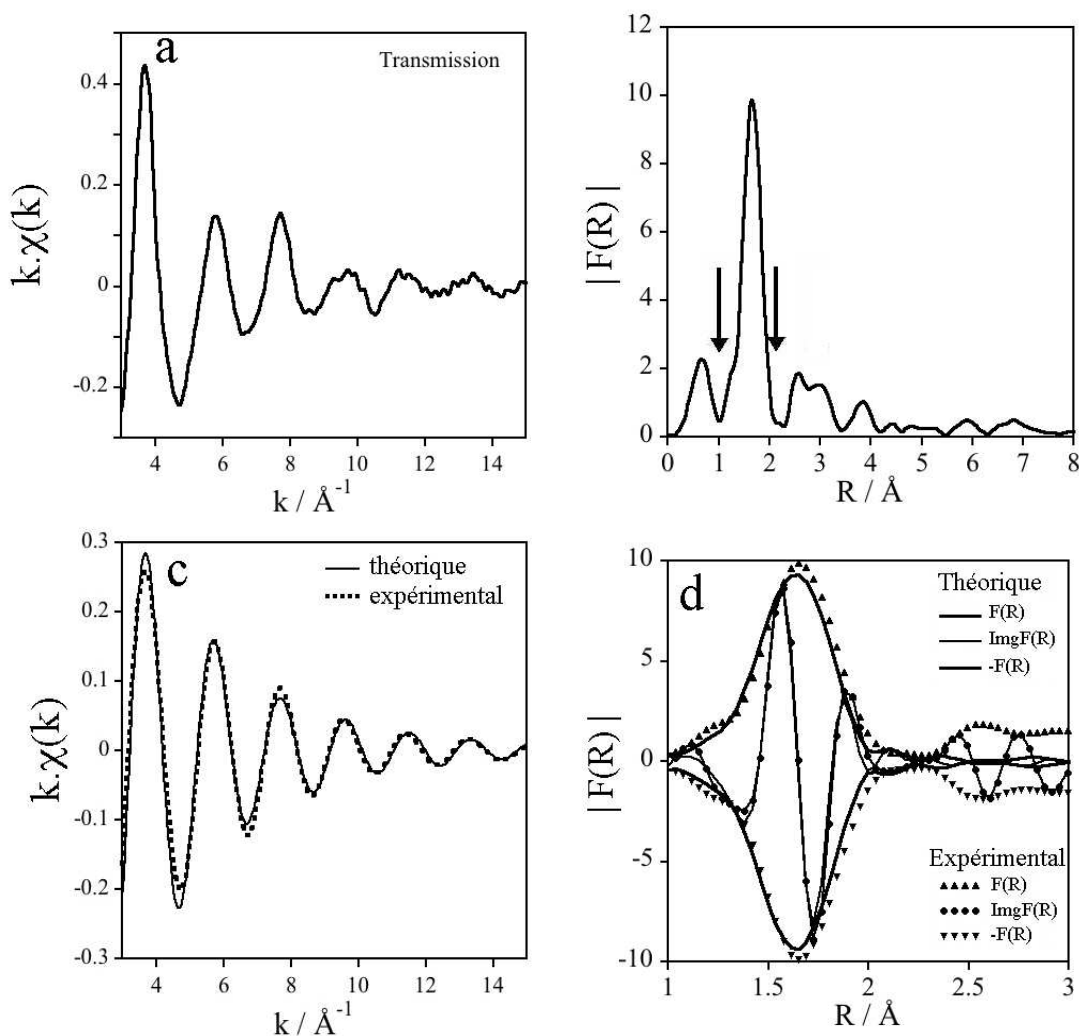


Figure B. 5 : EXAFS du complexe $\text{Pt}(\text{acac})_2$; a : oscillations entre 3 et 15 \AA^{-1} (bruit = 0,014) ; b : transformée de Fourier calculée avec une fenêtre de type Kaiser ($\tau=3,0$) ; c : filtre de transformée de Fourier du signal expérimental pris entre 1,00 et 2,09 \AA et simulation avec $d_{\text{Pt-O}} = 197 \text{ pm}$ et $\sigma_{\text{O}}^2 = 21 \text{ pm}^2$; d : transformée de Fourier inverse du filtre et de la simulation.

Tableau B. 4 : Paramètres de simulation EXAFS du complexe Pt(acac)₂ selon diverses hypothèses de calcul (meilleure simulation indiquée en gras), comparaison avec les données de diffraction des rayons X.

n° du calcul	paire abs-diff _b	DRX		Paramètres de simulation EXAFS ^a					
		N	R (pm)	N	R (pm)	σ^2 (pm ²)	ΔE_0 (eV)	ν	χ^2_{ν}
18 ^c	Pt-O ₁	2	197,6	2	197,6	18 ± 8	9,4 ± 0,5	6	1,59
	Pt-O ₂	2	200,9	2	200,9	18			
19 ^d	Pt-O ₁	2	197,6	2	194 ± 5	9 ± 4	7,9 ± 0,8	4	1,05
	Pt-O ₂	2	200,9	2	200 ± 6	9			
20 ^e	Pt-O ₁ &O ₂	4	199,3	4	197 ± 2	21 ± 9	7,9 ± 0,8	5	0,95
21 ^f	Pt-O ₁ &O ₂	-	-	3,2 ± 1,2	198 ± 2	19 ± 23	5,5 ± 2,5	1	0,53
	Pt-Cl	-	-	1,5 ± 1,5	210 ± 6	90 ± 100			
22 ^h	Pt-O ₁ &O ₂	-	-	3,25 ± 0,4	228,9 ± 0,9	27 ± 10	6,3 ± 1,4	3	0,34
	Pt-Cl	-	-	0,75	213 ± 3	27			

a. zone de simulation $k = 3,0 - 15 \text{ \AA}^{-1}$, filtre FT 1,05-2,09 $N_{\text{ind}} = 9$, pondération en k , niveau de bruit $\epsilon = 0,014$;

b. absorbeur-diffuseur (Pt-X, X = P, Cl et/ou O) ;

c. simulation avec les distances cristallographiques pour O₁ et O₁ ;

d. simulation similaire avec des distances différentes et variables pour O₁ et O₁ et un même facteur D-W variable ;

e. comme dans d en considérant une seule distance moyenne pour O₁ et O₁ ;

f. comme dans e avec une couche d de Cl rajouté avec un nombre de coordination variable pour les voisins oxygène et le chlore hypothétique ;

g. comme dans f, N total imposé à 4.

2.2 Etude au seuil d'absorption K de l'étain

La spectroscopie EXAFS s'applique ici au seuil K de l'étain (29 200 eV) et fournit des informations complémentaires à celles tirées de l'EXAFS au seuil du platine. Le complexe $\text{Pt}(\text{Cl})(\text{SnCl})_3(\text{PPh}_3)_2$ a été étudié comme référence moléculaire. Ce sont les données obtenues sur la ligne BM30b qui ont été exploitées ici. La méthodologie est la même que pour les composés étudiés au seuil du platine. Les spectres sont simulés à partir de 3 \AA^{-1} . Contrairement au platine, les données n'ont pu être exploitées au-delà de $k = 12,52 \text{ \AA}^{-1}$ à cause d'artefacts de mesure importants. L'intervalle d'étude est donc délimité entre ces deux valeurs.

Les données sont rassemblées dans le Tableau B. 5 et la Figure B. 6. La pondération du signal EXAFS est en k^2 , au lieu de k^1 pour le seuil LIII du platine. La simulation réalisée directement à partir des données de structures DRX du composé *trans*- $[\text{Pt}(\text{Cl})(\text{SnCl})_3(\text{PPh}_3)_2]$ ne conduit qu'à une qualité très médiocre ($\Delta\chi^2_v = 4,1$) et ne figure pas dans le tableau 4X5. Le résultat n'est pas significativement amélioré en prenant une distance moyenne pour les atomes de chlore autour de l'atome d'étain et un facteur D-W identique pour tous ces atomes ($\Delta\chi^2_v = 2,70$, calcul 23).

Si le nombre de voisins est fixé et les distances laissées libres de varier, la simulation gagne en qualité ($\Delta\chi^2_v = 0,79$, calcul 24). Il s'avère que les facteurs D-W peuvent être simulé indépendamment pour le platine et 3 atomes de chlore regroupés en une seule couche comme l'illustre le calcul 25 retenu comme la meilleure simulation dans notre étude. La distance Sn-Pt simulée est de $2,60 \pm 0,01 \text{ \AA}$ ce qui est compatible avec les données de DRX. Toutefois, les distances des trois atomes de chlore apparaissent significativement surestimées d'environ $0,02 \text{ \AA}$ ($2,377 \pm 0,007$ au lieu de $2,3523 \text{ \AA}$).

Comme dans les cas précédent, il s'avère que la recherche du nombre de coordination est difficile. En effet, là encore, le calcul 26 montre que la précision est faible : $3,5 \pm 0,5$ pour 3 atomes de chlore et $1,8 \pm 1,6$ pour 1 atome de platine. Par ailleurs, l'ajout d'un atome d'oxygène conduit aussi à une simulation mathématique acceptable (simulation 27). Cependant, comme dans les cas précédents, ce sont les paramètres de simulation qui serviront de critère de vraisemblance. En effet, ici on trouve que l'oxygène serait à $2,24 \text{ \AA}$ ce qui n'a pas de sens vis-à-vis d'une distance se situe vers 2 \AA (par exemple, dans SnO_2 , $R = 2,04 \text{ \AA}$). Le coefficient D-W est nul, ce qui ne supposerait aucun désordre structural ni

thermique autour de cet atome. Finalement, la valeur élevée de 11,8 eV est une indication que l'ajout de cet atome fictif impose aussi une compensation sur la correction de valeur de seuil introduisant des distorsions sur la simulation.

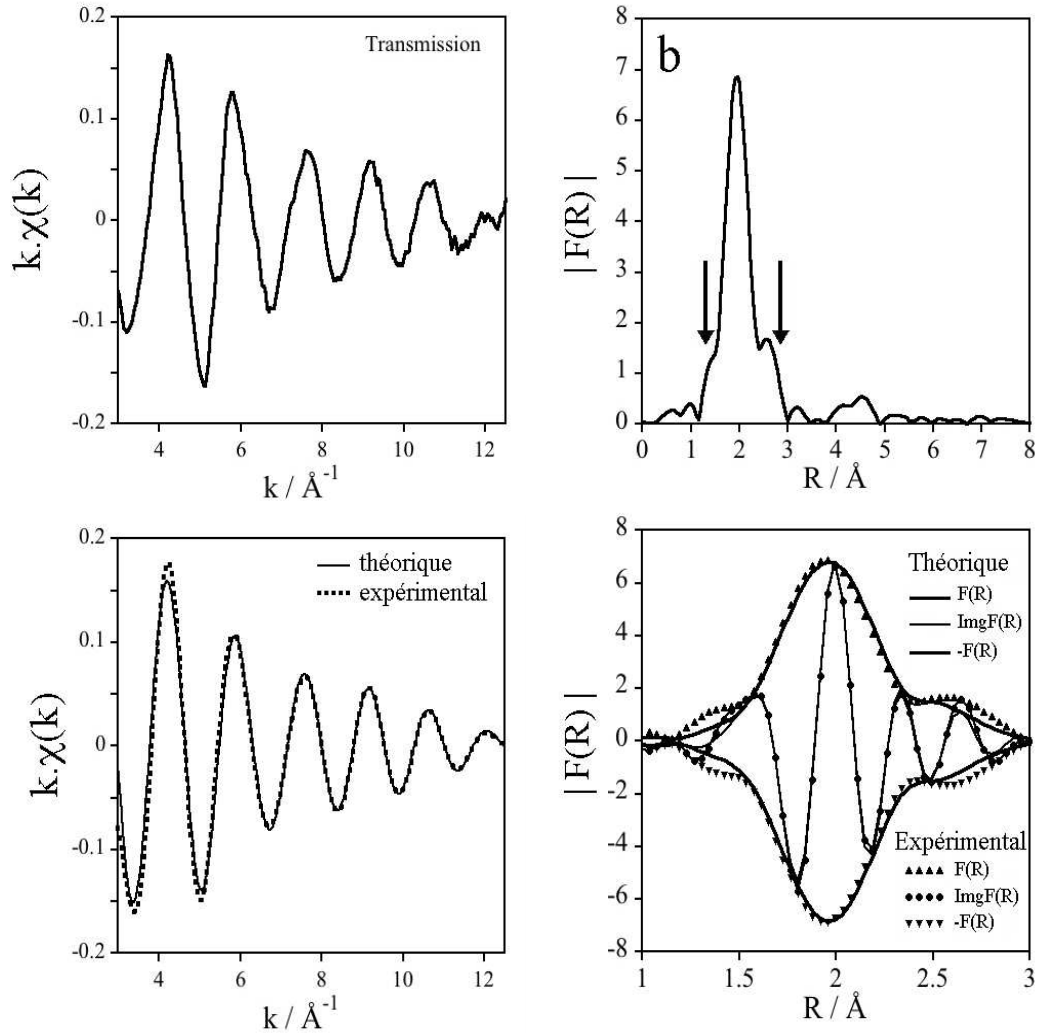


Figure B. 6 : EXAFS du complexe $[\text{Pt}(\text{Cl})(\text{SnCl})_3(\text{PPh}_3)_2]$; a : oscillations entre 3 et $12,52 \text{ \AA}^{-1}$ (bruit = 0,01) ; b : transformée de Fourier calculée avec une fenêtre de type Kaiser ($\tau = 3,0$) ; c : filtre de transformée de Fourier du signal expérimental pris entre 1,35 et $2,70 \text{ \AA}$ et simulation avec $d_{\text{Pt-Cl}} = 237,7 \text{ pm}$, $d_{\text{Pt-Pt}} = 260 \text{ pm}$, $\sigma_{\text{Cl}}^2 = 40 \text{ pm}^2$ et $\sigma_{\text{Pt}}^2 = 52 \text{ pm}^2$; d : transformée de Fourier inverse du filtre et de la simulation.

Tableau B. 5 : Paramètres de simulation EXAFS du complexe [PtCl)(SnCl)₃(PPh₃)₂] au seuil K de l'étain, selon diverses hypothèses de calcul (meilleure simulation indiquée en gras), comparaison avec les données de diffraction des rayons X.

n° du calcul	paire abs-diff ^b	DRX		Paramètres de simulation EXAFS ^a					
		N	R (pm)	N	R (pm)	σ^2 (pm ²)	ΔE_0 (eV)	ν ^h	χ^2_ν
23 ^c	Sn-Cl ₁	1	234,2	1	234,2	44 ± 1	6,9 ± 0,1	10	2,70
	Sn-Cl ₂	1	235,7	1	235,7	44			
	Sn-Cl ₃	1	235,8	1	235,8	44			
	Sn-Pt	1	259,1	1	259,1	44			
24 ^d	Sn-Cl ₁ &Cl ₂ &Cl ₃	3	235,2	3	237,5 ± 0,7	42 ± 4	9,5 ± 0,8	7	0,79
	Sn-Pt	1	259,1	1	260 ± 1	42			
25 ^e	Sn-Cl ₁ &Cl ₂ &Cl ₃	3	235,2	3	237,7 ± 0,7	40 ± 4	9,7 ± 0,8	8	0,72
	Sn-Pt	1	259,1	1	260 ± 1	52 ± 11			
26 ^f	Sn-Cl ₁ &Cl ₂ &Cl ₃	3	235,2	3,5 ± 0,5	238,1 ± 0,8	49 ± 10	10,0 ± 0,9	7	0,93
	Sn-Pt	1	259,1	1,8 ± 1,6	260 ± 1	82 ± 46			
27 ^g	Sn-Cl ₁ &Cl ₂ &Cl ₃	3	-	3	237,7 ± 0,7	61 ± 13	11,8 ± 0,9	5	0,74
	Sn-Pt	1	-	1	261 ± 1	43 ± 13			
	Sn-O	-	-	1	224 ± 2	0 ± 30			

a. zone de simulation $k = 3,0 - 12,52 \text{ \AA}^{-1}$, filtre FT 1,35-2,70 \AA , $N_{\text{ind}} = 10$, pondération en k^2 , niveau de bruit $\epsilon = 0,010$;

b. absorbeur-diffuseur (Sn-X, X = Pt, Cl, et/ou O) ;

c. simulation avec les distances cristallographiques moyenne pour les trois chlores, résidu pondéré de simulation $\rho = 4,5\%$ expliquant la valeur élevée de χ^2_ν ;

d. simulation similaire à la précédente avec les distances variables et un facteur D-W variable, $\rho = 1,0\%$;

e. comme dans d en considérant les facteurs D-W variables et indépendants, $\rho = 0,8\%$;

f. comme dans e en libérant les nombre de coordination $\rho = 0,6\%$, la coordination totale autour de l'étain est simulé à $5,3 \pm 2,1$ pour une valeur effective de 4 ;

g. nombre de coordination fixé lors du calcul, Pt et Cl traités en comme dans la simulation 26 et une couche d'un atome oxygène rajoutée avec un facteur D-W variable, $\rho = 0,5\%$.

3. Simulations des matériaux hybrides et du complexe moléculaire précurseur

Dans cette section sont rassemblés les tableaux présentant les résultats de simulations sur le complexe *cis*-[PtCl₂{PPh₂(C₂H₄)Si(OEt)₃}₂], constituant le précurseur moléculaire à incorporer ou greffer sur les matériaux hybrides d'une part, et sur l'ensemble des matériaux hybrides obtenus dans cette étude. Nous examinons tout d'abord les données extraites au seuil d'absorption LIII du platine pour les matériaux Pt@PMOS-19, -16 et Pt@SBA15. Puis, au même seuil, figurent les tableaux concernant les mêmes matériaux après réaction avec SnCl₂, soit PtSn@PMOS-19, -16 et PtSn@SBA15. Enfin, ces derniers sont analysés au seuil K d'absorption de l'étain. Les hypothèses testées sont identiques à celles des complexes moléculaires de référence de la partie précédente. Les hypothèses plus spécifiques sont décrites dans le texte du chapitre 4 auquel cette annexe fait renvoi.

Tableau B. 6 : paramètres de simulation EXAFS du complexe *cis*-[PtCl₂{PPh₂(C₂H₄)Si(OEt)₃}₂] selon diverses hypothèses de calcul (meilleure simulation indiquée en gras), comparaison avec les données de diffraction des rayons X du complexe *cis*-[PtCl₂(PPh₃)₂]

n° du calcul	paire abs-diff ^b	DRX		Paramètres de simulation EXAFS ^a					
		N	R (pm)	N	R (pm)	σ^2 (pm ²)	ΔE_0 (eV)	ν	χ_v^2
20 ^c	Pt-P&Cl	2+2	230,1	2+2	228,6 ± 0,4	106 ± 8	7,7	8	1,38
21 ^c	Pt-P&Cl	2		2	224 ± 1	53 ± 27	7,7	8	1,1
	Pt-Cl	2		2	233 ± 1				
22^c	Pt-P&Cl	4-x	230,1	3,7 ± 0,1	229,1 ± 0,5	92 ± 9	7,7	7	0,84
	Pt-Cl*	x	240-270	0,3	271 ± 6	92			
23 ^c	Pt-P&Cl	4-x	230,1	3,5 ± 0,2	229,3 ± 0,5	88 ± 10	7,7	6	0,81
	Pt-Pt	x	275	0,5	261 ± 9	96			
24 ^c	Pt-P&Cl	4-x	230,1	3,6 ± 0,2	228,8 ± 0,4	88 ± 10	7,7	6	1,32
	Pt-Sn	x	259,11	0,4	268 ± 6	96			

a. zone de simulation $k = 3,0 - 14,4 \text{ \AA}^{-1}$, filtre FT filtre 1,20-2,64 \AA , $N_{\text{ind}} = 10$, pondération en k , niveau de bruit $\epsilon = 0,007$;

b. absorbeur-diffuseur (Pt-X, X = P, Cl et/ou O) ;

c. $N_{\text{total}} = 4$ imposé, précision sur le nombre de Cl*, Pt ou Sn identique pour $N_{\text{P\&Cl}}$ soit respectivement 0,1, 0,2 et 0,2.

Tableau B. 7 : paramètres de simulation EXAFS du matériau Pt@PMOS-19 au seuil du platine, selon diverses hypothèses de calcul (meilleure simulation indiquée en gras), comparaison avec les données de diffraction des rayons X (complexe *cis*-[PtCl₂(PPh₃)₂])

n° du calcul	paire abs-diff ^b	DRX		Paramètres de simulation EXAFS ^a					
		N	R (pm)	N	R (pm)	σ^2 (pm ²)	ΔE_0 (eV)	ν	χ_v^2
1	Pt- P&Cl	4	230,1	4,0 ± 0,4	231 ± 1	106 ± 19	7,5 ± 0,8	7	0,50
2	Pt- P&Cl	4	230,1	4	231 ± 1	108 ± 11	7,5 ± 0,8	8	0,44
3	Pt- P&Cl	4	230,1	4	230,8 ± 0,6	107 ± 11	7,7	9	0,39
4	Pt- P&Cl	4	230,1	4,3 ± 0,6	231,1 ± 0,7	120 ± 24	7,7	5	0,53
	Pt-Cl*	x	240-270	0,2 ± 0,2	264 ± 5	0 ± 15			
5	Pt-P	4	230,1	3,9 ± 0,5	231 ± 1	110 ± 26	7,7	5	0,66
	Pt-O	x	197-210	0,1 ± 0,3	208 ± 9	0 ± 13			
6	Pt- P&Cl	4	230,1	4,2 ± 0,7	231 ± 0,010	120 ± 30	7,7	3	1,21
	Pt-Cl*	x	231,9	0,2 ± 0,2	264 ± 0,06	0 ± 14			
	Pt-O	x	197-210	0,1 ± 0,3	209 ± 0,11	0			
7	Pt- P&Cl	4	230,1	4,1 ± 0,6	231 ± 1	109 ± 22	7,7	6	0,58
	Pt-Pt	x	197-210	0,5 ± 1,1	254 ± 8	109			

a. zone de simulation $k = 3,0 - 14,4 \text{ \AA}^{-1}$, filtre FT filtre 1,20-2,64 \AA , $N_{\text{ind}} = 11$, pondération en k , niveau de bruit $\epsilon = 0,01$;

b. absorbeur-diffuseur (Pt-X, X = P, Cl et/ou O) ;

Tableau B. 8 : paramètres de simulation EXAFS du matériau Pt@PMOS-16 au seuil du platine, selon diverses hypothèses de calcul (meilleure simulation indiquée en gras), comparaison avec les données de diffraction des rayons X (complexe *cis*-[PtCl₂(PPh₃)₂])

n° du calcul	paire abs-diff ^b	DRX		Paramètres de simulation EXAFS ^a					
		N	R (pm)	N	R (pm)	σ^2 (pm ²)	ΔE_0 (eV)	ν	χ_v^2
8	Pt-P&Cl	4	230,1	3,9 ± 0,4	231 ± 1	105 ± 19	7,5 ± 0,8	7	0,50
9	Pt-P&Cl	4	230,1	4	231 ± 1	109 ± 11	7,4 ± 0,8	8	0,44
10	Pt-P&Cl	4	230,1	3,9 ± 0,4	231,0 ± 0,6	105 ± 19	7,7	8	0,46
11	Pt-P&Cl	4	230,1	4,3 ± 0,6	231,3 ± 0,7	120 ± 24	7,7	5	0,52
	Pt-Cl *	x	240-270	0,2 ± 0,2	263 ± 5	1 ± 13			
12	Pt-P&Cl	4	230,1	3,9 ± 0,5	231 ± 1	110 ± 26	7,7	5	0,66
	Pt-O	x	197-212	0,1 ± 0,2	208 ± 11	0 ± 13			
13	Pt-P&Cl	4	230,1	4,1 ± 0,7	232,5 ± 0,9	107 ± 22	7,7	6	0,84
	Pt-Pt	x	197-210	0,5 ± 1,2	252 ± 8	107			

a. zone de simulation $k = 3,0 - 14,4 \text{ \AA}^{-1}$, filtre FT filtre 1,20-2,64 \AA , $N_{\text{ind}} = 11$, pondération en k , niveau de bruit $\varepsilon = 0,01$;

b. absorbeur-diffuseur (Pt-X, X = P, Cl et/ou O) ;

Tableau B. 9 : Paramètres de simulation EXAFS du matériaux Pt@SBA15 au seuil du platine, selon diverses hypothèses de calcul (meilleure simulation indiquée en gras), comparaison avec les données de DRX (*cis*-[PtCl₂(PPh₃)₂]) avant et après évolution sous faisceau

n° du calcul	paire abs-diff ^b	DRX		Paramètres de simulation EXAFS ^a					
		N	R (pm)	N	R (pm)	$\sigma^2(\text{pm}^2)$	ΔE_0 (eV)	ν	χ_v^2
14 ^{c,d}	Pt-P&Cl	2+2	230,1	2+2	228,7 ± 0,6	102 ± 11	7,7	9	0,33
15 ^d	Pt-P&Cl	4	230,1	3,7 ± 0,4	229,0 ± 0,7	89 ± 19	7,7	8	0,29
16 ^{c,d}	Pt-P&Cl	4	230,1	3,8 ± 0,2	228,8 ± 0,8	88 ± 18	7,7	7	0,27
	Pt-Cl*	x	240-270	0,2	255 ± 16	88			
17 ^{c,d}	Pt-P&Cl	4	229,97	3,8 ± 0,3	228,9 ± 0,7	96 ± 14	7,7	6	0,38
	Pt-Sn	x	259	0,2	259 ± 15	96			
18 ^{c,e}	Pt-O	2	196-210	1,2 ± 0,4	203 ± 4	84 ± 27	7,7	4	1,62
	Pt-P&Cl	2	230,1	3,0 ± 0,8	233 ± 1	84			
	Pt-Cl*			0,3	262 ± 2	84			
19 ^{c,e}	Pt-O	2	196-210	1,1 ± 0,4	202 ± 4	89 ± 75	7,7	4	1,39
	Pt-P&Cl	2	230,1	4,1 ± 0,9	232 ± 2	89			
	Pt-Pt			0,3 ± 0,4	252 ± 3	89			

a. zone de simulation $k = 3,0 - 14,4 \text{ \AA}^{-1}$, filtre FT filtre 1,20-2,64 \AA , $N_{\text{ind}} = 11$, pondération en k , niveau de bruit $\epsilon = 0,01$; b. absorbeur-diffuseur (Pt-X, X = P, Cl et/ou O) ; c. $N_{\text{total}} = 4$ imposé, précision sur le nombre de Cl * identique pour N_P et N_{Cl} soit 0,5 ($N_{Cl*} = 0,2 \pm 0,5$) ; d. premier spectre ; e. accumulation sur les 5 derniers spectres après évolution sous faisceau, bruit = 0,007 ; $\chi_v^2 = 1,73$ avec $0,2 \pm 0,3$ Sn à 262 ± 5 pm à la place du chlore Cl* sans reproduction de l'épaule à 250 pm et la simulation est moins bonne avec un filtre plus large 120 à 286 pm.

Tableau B. 10 : paramètres de simulation EXAFS du matériaux PtSn@PMOS-19 au seuil du platine, selon diverses hypothèses de calcul (meilleures simulations indiquées en gras), comparaison avec les données de diffraction des rayons X (complexe *cis*-[PtCl₂(PPh₃)₂])

n° du calcul	paire abs-diff ^b	DRX		Paramètres de simulation EXAFS ^a					
		N	R (pm)	N	R (pm)	$\sigma^2(\text{pm}^2)$	ΔE_0 (eV)	ν	χ^2_ν
1	Pt-P&Cl	2+2	230,1	2+2	228,3 ± 0,7	116 ± 13	7,7	8	1,01
2	Pt-P	2	225,7	2	225 ± 2	65 ± 35	7,9 ± 0,6	7	0,86
	Pt-Cl	2	232,5	2	233 ± 2	65			
4 ^c	Pt-P	2	225,7	3,0 ± 1,1	231 ± 16	87 ± 14	7,7	5	0,37
	Pt-Cl	2	232,5	1,7 ± 0,5	231 ± 7	31			
	Pt-Cl*		240-270	0,3	264 ± 16	31			
5 ^c	Pt-P&Cl	4-x	230,1	3,6 ± 0,2	230 ± 1	90 ± 16	9,1 ± 1,1	6	0,36
	Pt-Cl*	x	240-270	0,4	264 ± 9	90			
6 ^c	Pt-P&Cl	4-x	230,1	3,6 ± 0,2	228,5 ± 0,7	98 ± 14	7,7	7	0,50
	Pt-Cl*	x	240-270	0,4	271 ± 10	90			
7 ^c	Pt-P&Cl	4-x	230,1	3,5 ± 0,4	229 ± 1	99 ± 15	8,4 ± 0,9	6	0,84
	Pt-Sn	x	259	0,5	264 ± 10	99			
8 ^c	Pt-P&Cl	4-x	230,1	3,5 ± 0,3	228,3 ± 0,7	99 ± 15	7,7	7	0,82
	Pt-Sn	x	259	0,5	263 ± 10	99			

a. zone de simulation $k = 3,0 - 14,4 \text{ \AA}^{-1}$, filtre FT 1,20-2,64 \AA , $N_{\text{ind}} = 11$, pondération en k , niveau de bruit $\epsilon = 0,01$;

b. absorbeur-diffuseur (Pt-X, X = P, Cl et/ou O) ;

c. $N_{\text{total}} = 4$ imposé, précision sur le nombre de Cl * identique pour N_P et N_{Cl} soit 0,5 ($N_{Cl}^* = 0,2 \pm 0,5$).

Tableau B. 11 : paramètres de simulation EXAFS du matériau PtSn@PMOS-16 au seuil du platine, selon diverses hypothèses de calcul (meilleure simulation indiquée en gras), comparaison avec les données de diffraction des rayons X (complexe *cis*-[PtCl₂(PPh₃)₂])

n° du calcul	paire abs-diff ^b	DRX		Paramètres de simulation EXAFS ^a					
		N	R (pm)	N	R (pm)	$\sigma^2(\text{pm}^2)$	ΔE_0 (eV)	ν	χ_v^2
9	Pt-P&Cl	2+2	230,1	2+2	229,5 ± 0,8	94 ± 8	7,9 ± 0,6	9	0,83
10	Pt-P	2	225,7	2	225 ± 2	53 ± 40	7,7 ± 0,6	7	0,52
	Pt-Cl	2	232,5	2	233 ± 2	53			
12 ^c	Pt-P	2	225,7	2,0	226 ± 3	52 ± 44	7,7	6	0,45
	Pt-Cl	2	232,5	1,8 ± 0,2	233 ± 3	52			
	Pt-Cl*		240-270	0,2	261 ± 7	52			
13 ^c	Pt-P&Cl	4-x	230,1	3,7 ± 0,2	229,5 ± 0,8	85 ± 9	7,7 ± 6	6	0,58
	Pt-Cl*	x	240-270	0,3	262 ± 7	85			
14 ^c	Pt-P&Cl	4-x	230,1	3,7 ± 0,2	229,5 ± 0,5	85 ± 9	7,7	7	0,48
	Pt-Cl*	x	240-270	0,3	262 ± 7	85			
15 ^c	Pt-P	2	225,7	2,0	226 ± 3	51 ± 42	7,6 ± 0,6	5	0,58
	Pt-Cl	2	232,5	1,8 ± 0,2	233 ± 7	51			
	Pt-Sn		259,1	0,2	261 ± 7	51			
16 ^c	Pt-P&Cl	4-x	230,1	3,7 ± 0,3	229,5 ± 0,5	85 ± 9	7,7	7	0,48
	Pt-Sn	x	259	0,3	262 ± 7	85			

a. zone de simulation $k = 3,0 - 14,4 \text{ \AA}^{-1}$, filtre FT 1,20-2,64 \AA , $N_{\text{ind}} = 11$, pondération en k , niveau de bruit $\varepsilon = 0,007$; b. absorbeur-diffuseur (Pt-X, X = P, Cl et/ou O) ;
c. $N_{\text{total}} = 4$ imposé, précision sur le nombre de Cl * identique pour N_P et N_{Cl} soit 0,5 ($N_{Cl}^* = 0,2 \pm 0,5$) ;

Tableau B. 12 : paramètres de simulation EXAFS du matériau PtSn@SBA15 au seuil du platine, selon diverses hypothèses de calcul (meilleure simulation indiquée en gras), comparaison avec les données de DRX (*cis*-[PtCl₂(PPh₃)₂]) avant et après évolution sous faisceau

n° du calcul	paire abs-diff ^b	DRX		Paramètres de simulation EXAFS ^a					
		N	R (pm)	N	R (pm)	$\sigma^2(\text{pm}^2)$	ΔE_0 (eV)	ν	χ^2_ν
17 ^{c,d}	Pt-P&Cl	2+2	230,1	2+2	229,2 ± 0,6	99 ± 10	7,7	9	0,34
18 ^d	Pt-P&Cl	4	230,1	3,6 ± 0,4	229,5 ± 0,6	84 ± 17	7,7	8	0,24
19 ^{c,d}	Pt-P&Cl	4	230,1	3,9 ± 0,1	229,3 ± 0,7	91 ± 10	7,7	6	0,37
	Pt-Cl*	x	240-270	0,1 ± 0,05	262 ± 10	91			
20 ^{c,d}	Pt-P&Cl	4	230,1	3,7 ± 0,3	230 ± 1	90 ± 13	7,9 ± 0,8	6	0,18
	Pt-Sn	x	259	0,3	258 ± 9	90			
21 ^{c,e}	Pt-O	2	196-210	1,0 ± 0,1	200,6 ± 0,6	42 ± 4	7,7	5	0,72
	Pt-P&Cl	2	230,1	2,7 ± 0,1	231,0 ± 0,2	42			
	Pt-Cl*			0,3	262 ± 2	42			

a. zone de simulation $k = 3,0 - 14,4 \text{ \AA}^{-1}$, filtre FT 1,20-2,64 \AA , $N_{\text{ind}} = 11$, pondération en k , niveau de bruit $\epsilon = 0,01$;

b. absorbeur-diffuseur (Pt-X, X = P, Cl et/ou O) ;

c. $N_{\text{total}} = 4$ imposé, précision sur le nombre de Cl * identique pour N_P et N_{Cl} soit 0,5 ($N_{Cl}^* = 0,2 \pm 0,5$) ;

d. premier spectre ;

e. accumulation sur les 5 derniers spectres après évolution sous faisceau, bruit $\epsilon = 0,007$; qualité de simulation égale à 1,94 avec $0,3 \pm 0,3$ Sn à 261 pm à la place du chlore Cl*.

Tableau B. 13 : paramètres de simulation EXAFS PtSn@PMOS-19 au seuil K de l'étain, selon diverses hypothèses de calcul (meilleure simulation indiquée en gras), comparaison avec les données de diffraction des rayons X (complexe $[\text{Pt}(\text{Cl})(\text{SnCl})_3(\text{PPh}_3)_2]$)

n° du calcul	paire abs-diff ^b	DRX		Paramètres de simulation EXAFS ^a					
		N	R (pm)	N	R (pm)	$\sigma^2(\text{pm}^2)$	ΔE_0 (eV)	ν	χ_v^2
1	Sn-O	-	-	$4,6 \pm 1,1$	202 ± 2	68 ± 26	$7,1 \pm 0,9$	3	0,80
	Sn-Cl	3	235,2	$1,5 \pm 0,9$	237 ± 2	39 ± 42			
2	Sn-O	-	-	4	$201,2 \pm 0,9$	55 ± 9	$7,0 \pm 0,6$	5	0,46
	Sn-Cl	3	235,2	2	236 ± 1	59 ± 11			
3	Sn-O	-	-	$3,8 \pm 0,5$	$200,8 \pm 0,6$	49 ± 14	7,2	4	0,76
	Sn-Cl	3	235,2	$2,0 \pm 0,3$	235 ± 3	58			
	Sn-Cl*	1	240-270	$0,4 \pm 0,5$	251 ± 10	58			
4	Sn-O	-	-	$4,1 \pm 0,1$	$201,5 \pm 0,4$	58 ± 8	7,2	4	0,91
	Sn-Cl	3	235,2	$1,5 \pm 0,9$	$236,9 \pm 0,6$	58			
5 ^c	Sn-O	-	-	$4,1 \pm 0,3$	$201,2 \pm 0,5$	57 ± 10	7,2	4	0,90
	Sn-Cl	3	235,2	$2,0 \pm 0,2$	$236,6 \pm 0,7$	58			
	Sn-Pt	1	259,1	$0,15 \pm 0,3$	250 ± 9	58			

a. zone de simulation $k = 3,0 - 12,52 \text{ \AA}^{-1}$ et filtre FT $0,9-2,44 \text{ \AA}$, $N_{\text{ind}} = 9$, pondération en k^2 , niveau de bruit $\epsilon = 0,07$;

b. absorbeur-diffuseur (Sn-X, X = Pt, Cl et/ou O) ;

c. filtre $0,90-2,77 \text{ \AA}$, $N_{\text{ind}} = 11$.

Tableau B. 14 : paramètres de simulation EXAFS PtSn@PMOS-16 au seuil K de l'étain, selon diverses hypothèses de calcul (meilleure simulation indiquée en gras), comparaison avec les données de diffraction des rayons X (complexe $[\text{Pt}(\text{Cl})(\text{SnCl})_3(\text{PPh}_3)_2]$)

n° du calcul	paire abs-diff ^b	DRX		Paramètres de simulation EXAFS ^a					
		N	R (pm)	N	R (pm)	$\sigma^2(\text{pm}^2)$	ΔE_0 (eV)	v	χ_v^2
6^c	Sn-O	-	-	$3,5 \pm 0,3$	$201,3 \pm 0,5$	45 ± 11	7,2	4	0,59
	Sn-Cl	3	235,2	$2,1 \pm 0,3$	237 ± 1	45			
	Sn-Cl*	1	240-270	$0,4 \pm 0,2$	257 ± 10	45			
7^c	Sn-O	-	-	$3,8 \pm 0,3$	$201,6 \pm 0,5$	55 ± 9	7,2	3	0,64
	Sn-Cl	3	235,2	$2,2 \pm 0,2$	$237,1 \pm 0,6$	55			
	Sn-Pt	1	259,1	$0,4 \pm 0,3$	253 ± 3	55			

a. zone de simulation $k = 3,0 - 12,52 \text{ \AA}^{-1}$ et filtre $0,9-2,77 \text{ \AA}$, $N_{\text{ind}} = 11$, pondération en k^2 , niveau de bruit $\varepsilon = 0,08$;

b. absorbeur-diffuseur (Sn-X, X = Pt, Cl et/ou O) ;

c. filtre $0,90-2,77 \text{ \AA}$.

Tableau B. 15 : paramètres de simulation EXAFS PtSn@SBA15 au seuil K de l'étain, selon diverses hypothèses de calcul (meilleure simulation indiquée en gras), comparaison avec les données de diffraction des rayons X (complexe $[\text{Pt}(\text{Cl})(\text{SnCl})_3(\text{PPh}_3)_2]$)

n° du calcul	paire abs-diff ^b	DRX		Paramètres de simulation EXAFS ^a					
		N	R (pm)	N	R (pm)	$\sigma^2(\text{pm}^2)$	ΔE_0 (eV)	ν	χ^2_ν
8 ^c	Sn-O	-	-	$5,2 \pm 0,5$	$202,3 \pm 0,5$	51 ± 12	7,2	4	0,78
	Sn-Cl	3	235,2	$0,8 \pm 0,2$	237 ± 2	51			
9 ^c	Sn-O	-	-	$5,5 \pm 0,4$	$203,4 \pm 0,5$	54 ± 10	$7,7 \pm 0,5$	3	1,79
	Sn-Cl	3	235,2	$0,8 \pm 0,2$	239 ± 5	54			
	Sn-Si	-	-	$1,1 \pm 0,8$	328 ± 8	150			
10 ^c	Sn-O	-	-	$5,3 \pm 0,6$	$203,1 \pm 0,4$	51 ± 14	7,2	6	3,10
	Sn-Cl	3	235,2	$0,7 \pm 0,2$	238 ± 3	51			
	Sn-Sn	-	-	$1,3 \pm 1,5$	268 ± 8	330 ± 250			
11 ^c	Sn-O	-	-	$5,4 \pm 0,4$	$203,0 \pm 0,4$	55 ± 9	7,2	6	1,40
	Sn-Cl	3	235,2	$0,7 \pm 0,2$	238 ± 2	55			
	Sn-Pt	-	259,1	$0,3 \pm 0,3$	282 ± 2	0 ± 20			
12 ^d	Sn-O	-	-	$5,1 \pm 0,4$	$203,0 \pm 0,4$	57 ± 9	7,2	7	1,14
	Sn-Cl	3	235,2	$0,7 \pm 0,2$	237 ± 2	57			
	Sn-Si	-	-	1,7	328 ± 3	82 ± 59			

a. zone de simulation $k = 3,0 - 12,52 \text{ \AA}^{-1}$ et filtre FT $0,9-2,77 \text{ \AA}$, $N_{\text{ind}} = 11$, pondération en k^2 , niveau de bruit $\epsilon = 0,01$; b. absorbeur-diffuseur (Sn-X, X = Pt, Cl et/ou O) ;

c. filtre FT $0,9-2,44 \text{ \AA}$, $N_{\text{ind}} = 9$; d. filtre FT $0,9-3,51 \text{ \AA}$, $N_{\text{ind}} = 16$.